

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки**  
(повна назва інституту/факультету)

**Кафедра мікроелектроніки**  
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ О В Борисов  
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності 153 «Мікро- та наносистемні прилади і пристрої»  
(код і назва)

на тему: Сенсор перекису водню на МДН-транзисторі з пористим кремнієм \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Виконав : студент 6 курсу, групи ДП-61м  
(шифр групи)

Лобода Богдан Олексійович  
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник ст. викладач, к.т.н. Обухова Т.Ю. \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., доц., к.т.н. Орлов А.Т. \_\_\_\_\_

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В. \_\_\_\_\_

Рецензент \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації  
немає запозичень з праць інших авторів без  
відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2018 року



## АНОТАЦІЯ

В роботі виконано літературний огляд, визначена актуальність дослідження, а також перспектива використання пористого кремнію. Виконано дослідження сенсорів  $\text{H}_2\text{O}_2$  на основі МДН-транзисторів із шаром пористого кремнію і каталізаторами перекису водню (наночастинками платини та срібла) на зворотній стороні підкладки в області затвору. Модифікація зворотньої сторони сенсора виконана метал-стимульованим хімічним травленням. Було проведено аналіз пористої структури, вимірювання розміру наночастинок платини і срібла та їх впливу на чутливість сенсора. Виходячи з апроксимації отриманих вольтамперних характеристик при різних концентраціях перекису водню, розраховано чутливість сенсора перекису водню.

Складено технологічний маршрут з виробництва сенсорів перекису водню. Робота складається з 84 сторінок, 54 рисунків, 5 частин.

**Ключові слова:** пористий кремній, МДН-транзистор, пористість

## ABSTRACT

In the work a literary review was performed, the relevance of the research was determined, as well as the prospect of using porous silicon. A study of  $\text{H}_2\text{O}_2$  sensors based on MIS transistors with a layer of porous silicon and hydrogen peroxide catalysts (platinum and silver nanoparticles) on the back side of the substrate in the gate area was performed. Modification of the back side of the sensor is made by metal-stimulated chemical etching. An analysis of the porous structure, measurement of the size of platinum and silver nanoparticles and their effect on the sensitivity of the sensor was performed. Based on the approximation of the obtained voltamper characteristics at different concentrations of hydrogen peroxide, the sensitivity of the hydrogen peroxide sensor was calculated.

A technological route has been made for the production of hydrogen peroxide sensors. The work consists of 85 pages, 54 figures, 5 parts.

**Keywords:** porous silicon, MISFET, porosity



## Зміст

ВСТУП .....	7
1. Методи вимірювання концентрації перекису водню .....	8
2. Використання пористого кремнію в сенсориці .....	15
2.1. Сенсор газу на основі пористого кремнію .....	15
2.2. Вплив пористості кремнію на електричні характеристики сенсорів .....	20
2.2.1. Формування пористого кремнію .....	21
2.2.2. Модифікація пористої поверхні кремнію .....	22
2.2.3. Дослідження сенсора .....	25
2.3. Модифікація пористого кремнію для підсиленої поверхнею раманівської спектроскопії .....	33
2.3.1. Параметри виготовлення пористого кремнію та формування наночастинок срібла .....	36
3. Технологічний маршрут виготовлення МДН-транзистора .....	45
4. Виготовлення сенсора перекису водню .....	54
4.1. Пористий кремній та каталізатор .....	54
4.2. Підготовка зразка .....	54
4.3. Формування металевих наночастинок .....	55
4.4. Хімічне травлення з використанням металів .....	56
4.5. Результати .....	57
4.6. Концентраційні залежності .....	58
4.7. Температурна залежність .....	61
4.8. Залежність від освітленості .....	62
4.9. Часова залежність .....	66
5. Розроблення стартап-проекту .....	68
Висновки .....	86
Список використаної літератури .....	87

## Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів

ПК	- пористий кремній;
ППРС	- підсилена поверхнею раманівська спектроскопія;
РБ	- рефлектор Бреґґа;
РЕМ	- растровий електронний мікроскоп;

## ВСТУП

Застосування перекису водню засновано на його здатності розкладатися на воду і активний (атомарний) кисень, здатний до окислювальних реакцій. Завдяки цьому перекис водню як окислювач має значну перевагу, він не забруднює опрацьований матеріал ніякими сторонніми продуктами розкладання. Це має надзвичайно важливе значення, особливо в тих випадках, коли потрібно виняткова чистота і відсутність яких би то не було сторонніх домішок, наприклад, при використанні перекису водню в якості консервуючого, дезинфікуючого, відбілюючого і косметичного засобу. Крім того, перекис водню застосовується як окислювач в ракетній техніці, а також є продуктом багатьох біохімічних реакцій і за його концентрацією можливо визначати вміст інших речовин.

Якість перекису водню, в основному, визначається його концентрацією, при зміні якої істотно змінюються фізико-хімічні властивості розчину, тому вкрай важливо своєчасно отримувати точну кількісну інформацію про вміст перекису водню.

В даний час розроблено досить велику кількість методів аналізу концентрації перекису водню, як використовуваних тільки в лабораторних умовах, так і тих, на основі яких винайдені автоматичні аналізатори, які застосовуються для безперервних або періодичних вимірювань.

## 1. Методи вимірювання концентрації перекису водню

Лабораторні методи аналізу якості перекису водню відомі вже понад півстоліття, але ключові моменти методики їх проведення залишаються незмінними. Ці методи можна розділити на три групи: титрувальні і оксиметричні, а також метод індикаторних трубок. До основних критеріїв порівняння лабораторних методів можна віднести швидкість і складність проведення аналізу, а також точність отриманих результатів.

В основі титрувальних методів лежить титрометричний аналіз або титрування, т. Е. Метод кількісного аналізу, який базується на вимірюванні об'єму розчину реактиву відомої концентрації, що витрачається для реакції з обумовленою речовиною. За кількістю витраченого на титрування робочого розчину розраховуються результати аналізу. До титрувальних методів належать методи визначення з використанням розчину перманганату калію, підкисленого розчину йодистого калію і розчину трьоххлористого титану. У титрувальних методів є істотний недолік: вони вимагають зважування або титрування, що робить ці методи дуже трудомісткими і тривалими за часом проведення.

Оксиметричні методи визначення концентрації перекису водню ґрунтуються на реакції її розкладання на кисень і воду з подальшим виміром об'єму кисню який утворився. За виміряним об'ємом виділеного кисню можна визначити концентрацію перекису в уже згадуваному розчині. До цієї групи можна віднести методи, засновані на застосуванні перманганату калію, гіпоброміти, гіпоіодитов і гіпохлоритів. При взаємодії перекису водню з перерахованими окислювачами на моль  $\text{H}_2\text{O}_2$  виділяється моль кисню. Концентрацію перекису водню у вихідному розчині можна визначити, виходячи з рівняння

$$1 \text{ мл } \text{O}_2 \text{ при } 0^\circ\text{C і } 760 \text{ мм відповідає } 1,5194 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 \quad (1.1)$$

Метод аналізу розчину перекису водню з використанням каталізаторів заснований на тому, що введення каталізаторів в хімічну реакцію розкладання перекису водню не впливає на рівновагу реакції, а прискорює її за рахунок зміни числа і характеру елементарних стадій з меншою енергією активації, з яких складається весь хімічний процес. При застосуванні каталізаторів кількість кисню, що виділяється вдвічі менше, ніж при застосуванні окислювачів. Для розкладів перекису водню за рівнянням



застосовуються піролюзит, платинова чернь, колоїдні розчини платини, каталаза та інші. Ці речовини повністю розкладають перекис водню за 10-15 хвилин. Методи можна застосувати також у присутності органічних речовин, але вони страждають тим недоліком, що кисень розчиняється в досліджуваних розчинах, насичуючи їх. [1]

Для експрес визначення парів перекису водню в повітрі застосовується метод індикаторних трубок, який передбачає проведення вимірювання наступним чином. Перед визначенням в повітрі індикаторна трубка розкривається з обох кінців і через неї пропускається вимірюваний обсяг досліджуваної газової суміші до моменту появи характерного жовтого кільця перекисної сполуки  $\text{H}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]$ . За виміряним обсягом повітря, пропущеного через трубку, визначається кількість перекису водню в ньому за допомогою заздалегідь отриманого градусованого графіка. Індикаторні трубки є одноразовими, тому застосовуються в основному в лабораторних умовах. [1]

Загальним і головним недоліком всіх лабораторних методів є те, що вони реалізуються за участю людини, тому результат вимірювання, як правило, містить суб'єктивну похибку.

Поряд з великою кількістю лабораторних методів, які передбачають проведення ряду хімічних реакцій, останнім часом все більш широко впроваджуються автоматичні засоби аналізу, які базуються на застосуванні

різних кореляцій між концентрацією і фізико-хімічними властивостями перекису водню. Для автоматичного вимірювання концентрації перекису водню зарубіжної і, частково, вітчизняною промисловістю використовуються автоматичні аналізатори, до яких відносяться потенціометричні, електрохемілюмінесцентні, фотометричні і реакційні колориметричні аналізатори. Для промислового застосування важливими критеріями порівняння автоматичних аналізаторів є вартість їх виготовлення і подальшого обслуговування, селективність до визначеного компонента, час і точність аналізу.

Робота потенціометричних аналізаторів ґрунтується на залежності між ефективною концентрацією вільних іонів аналізованої речовини в розчині і потенціалом спеціального електроду, так званого індикаторним або вимірювальним. Ця залежність виражається законом Нернста. Потенціал індикаторного електроду зазвичай вимірюється шляхом порівняння з потенціалом додаткового електроду (порівняльного), який залишається постійним при змінах концентрації аналізованої речовини в розчині. У потенціометричних аналізаторах концентрації перекису водню індикаторні електроди, як правило, виготовляються з платини, золота, графіту тощо. Електродом порівняння є електрод  $\text{Ag-AgCl}$ , каломельний електрод.

Для вимірювання вмісту перекису водню, найчастіше, застосовуються скляні мембранні електроди, щоб виключити прямий контакт  $\text{H}_2\text{O}_2$  з матеріалом електроду. Конструкція скляного електроду для потенціометричного вимірювання вмісту перекису водню представлена на рис. 1.1. Електрод містить індикаторну мембрану з електронопровідного силікатного скла, на яку нанесено шар активованого вуглецю (графіту). Електронопровідне силікатне скло містить оксиди заліза і титану. Електрод складається з скляного корпусу 1, струмовідводу 2, індикаторної мембрани 3 з електронопровідного скла, шару графіту (активованого вугілля) 4, внутрішнього заповнення 5. Нанесення такого

роду шару графіту (вуглецю) на електрод з попередньо протравленою поверхнею в HF проводиться таким чином: в металевій пластинці просверлюється за формою індикаторного кульки поглиблення, в яке наливається графіт (активоване вугілля). Обертанням електрода проводиться розміщення порошку в поверхневий шар скла. Зайвий шар порошку здувається з поверхні. Така конструкція дозволяє поліпшити умови адсорбції кисню на поверхні скла і змінити властивості графіту (активованого вугілля) за рахунок малої товщини нанесення на індифферентну по відношенню до розчину підкладку електронопровідникове скло.



Рис. 1.1. Конструкція електрода для потенціометричного вимірювання вмісту перекису водню. (де 1-скляний корпус, 2-струмовідвід, 3-індикаторна мембрана, 4-шар графіту, 5-внутрішнього заповнення.)

Принцип дії електрохемілюмінесцентного аналізатора концентрації перекису водню заснований на тому, що інтенсивність світіння спеціальної речовини (люмінофору) залежить від вмісту перекису водню в рідині і від величини поля, що прикладається до покритим люмінофором електродів. Світіння (люмінесценція) відбувається за рахунок переходу збуджених після реакції атомів люмінофора в стійкий стан. В аналізаторі даного типу (рис. 1.2) в якості люмінофора використовується плівка сульфід кадмію.

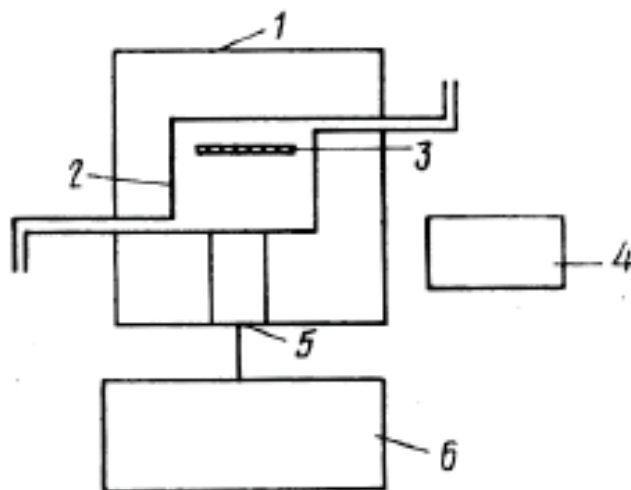


Рис. 1.2. Схема електрохемілюмінесцентного аналізатора концентрації перекису водню. (Де 1- світлонепроникний контейнер, 2- проточну камеру, 3- електрод, 4-блок подачі звукової частоти, 5-фотодетектор, 6-записуючий пристрій).

У світлонепроникний контейнер 1 поміщається проточна камера 2, що має оптичний контакт з фотодетектором 5. Через проточну камеру 2 пропускається досліджувана рідина. Для підвищення чутливості на електроди подається змінна напруга звукової частоти від блоку 4, що забезпечує приплив іонів обох знаків до шару сульфід кадмію, рекомбінація яких на поверхні плівки призводить до збудження світіння. Виникаюче світіння впливає на світлочутливий елемент фотодетектора 5. Фотодетектор 5 перетворює світловий сигнал у відповідний електричний, який надходить на вхід записуючого устаткування 6. Введення відповідних домішок в люмінофор в процесі його отримання і подальшої його технологічної обробки призводить до створення необхідних центрів, які селективно чутливі до вмісту  $\text{H}_2\text{O}_2$  в електроліті.

Недоліком електрохемілюмінесцентних аналізаторів є наявність фотоелектронного помножувача, так як він має складну конструкцію і високу вартість.



Принцип дії реакційних колориметрів ґрунтується на тому, що прозорий розчин перекису водню в результаті хімічної реакції з певними реагентами забарвлюється. Вимірюючи інтенсивність забарвлення, можна судити про концентрацію перекису водню в уже згадуваному розчині. Колориметричний метод використовується в аналізаторах вітчизняного і зарубіжного виробництва. Недоліком таких аналізаторів є необхідність постійного використання і періодичної заміни реагентів, що ускладнює їх застосування при безперервному контролі концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  на технологічних потоках.

Фотометричні аналізатори засновані на вимірі поглинання (адсорбції) світла УФ або видимій області спектра. Це пов'язано з тим, що більшість хімічних сполук має досить інтенсивні смуги поглинання в діапазоні довжин хвиль нм. Поглинання парів перекису водню або газу вимірюється на довжині хвилі 206 нм або 254 нм за допомогою ртутної або дейтерієвої лампи відповідно в якості джерела випромінювання. Використання ультрафіолетового випромінювання усуває перешкоди водяної пари при визначенні концентрації перекису водню і дозволяє використовувати просту і недорогу електроніку в перетворенні ультрафіолетової адсорбції в концентрацію парів перекису водню. Однак в розчині можуть бути присутніми інші сполуки, які вносять перешкоди, що робить важким або неможливим вимір вмісту перекису водню. У той час як деякі домішки можуть бути успішно видалені, багато інших неможливо видалити повністю, або процес видалення може бути важким, дорогим або тривалим за часом.

Останнім часом в біомедичних дослідженнях набувають все більшого поширення біосенсиори, в яких для визначення перекису водню використовуються реакції, що каталізуються ферментами. Це пов'язано з високою селективністю ферментів і високою чутливістю таких аналітичних приладів. Проте, біосенсиори, найчастіше, не є аналітичними приладами

безперервної дії, так як після вимірювання вимагають заміни біоселектуючого матеріалу і через це не застосовуються на технологічних потоках.

За літературними даними, вимірювання концентрації перекису водню може здійснюватися за допомогою електронозахватних детекторів, що використовуються в газовій хроматографії. Однак ці детектори здатні визначати тільки дуже малі концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

З вищенаведеного огляду можна зробити висновки про те, що застосовувані в даний час автоматичні засоби контролю якості перекису водню страждають різними вадами: одні мають складну конструкцію і високу вартість, інші вимагають використання додаткових реагентів або відсутності домішок, в той час як особливості третє ускладнюють їх застосування безпосередньо на технологічних потоках.

Таким чином, в даний час актуальним є вдосконалення контролю якості перекису водню як шляхом поліпшення технічних характеристик існуючих засобів вимірювання, так і шляхом винаходу нових методів і засобів контролю якості.

## 2. Використання пористого кремнію в сенсориці

Пористий кремній є перспективним матеріалом для зондування газу в основному через істотне відношення поверхні до об'єму і сильної адсорбції газів. Крім того, легко виготовити з перевагою контролю поверхні морфології шляхом зміни параметрів формування. Найголовніше, що ПК сумісний з кремнієвою технологією інтеграції. Пористий кремній зазвичай отримують методом електрохімічного травлення з використанням кремнієвої пластини [12]. Отримана структура складається з нанопор, що чергуються з кристалічними стержнями з кремнію, прикріпленими до кристалічної кремнієвої підкладки. Його велика внутрішня поверхня по відношенню до об'єму може досягати декількох сотень  $\text{м}^2$  на  $\text{см}^3$ , яка адсорбує хімічні матеріали. Крім того цей матеріал показує цікаві властивості для оптичних і електронних застосувань. Для сенсорів водню на основі ПК було встановлено, що розподіл Pd на пористому кремнію відіграє значну роль в управлінні чутливими параметрами. Але розподіл Pd також залежить від концентрації центрів зв'язування, тобто пористості. Як відомо, існує вплив часу травлення і щільності струму анодування на час відгуку і стійкість сенсора водню, легованого Pd.

### 2.1. Сенсор газу на основі пористого кремнію

Можливості аналізу газу розширюються з використанням рефлектора Брегга(РБ) пористого кремнію (distributed Bragg reflector porous silicon), який працює як багатопараметричний сенсор газу. Багатопараметричний сенсор газу

на основі РБ пористого кремнію був випробуваний в контрольованому середовищі. Чутливими параметрами були постійний струм, інтенсивність ФЛ і зміщення спектру відбиття. Цей багатопараметричний сенсор може запропонувати безліч привабливих переваг, оскільки данні сенсорів забезпечують три незалежних параметри, на відміну від існуючого сенсору.

Схема експериментальної установки

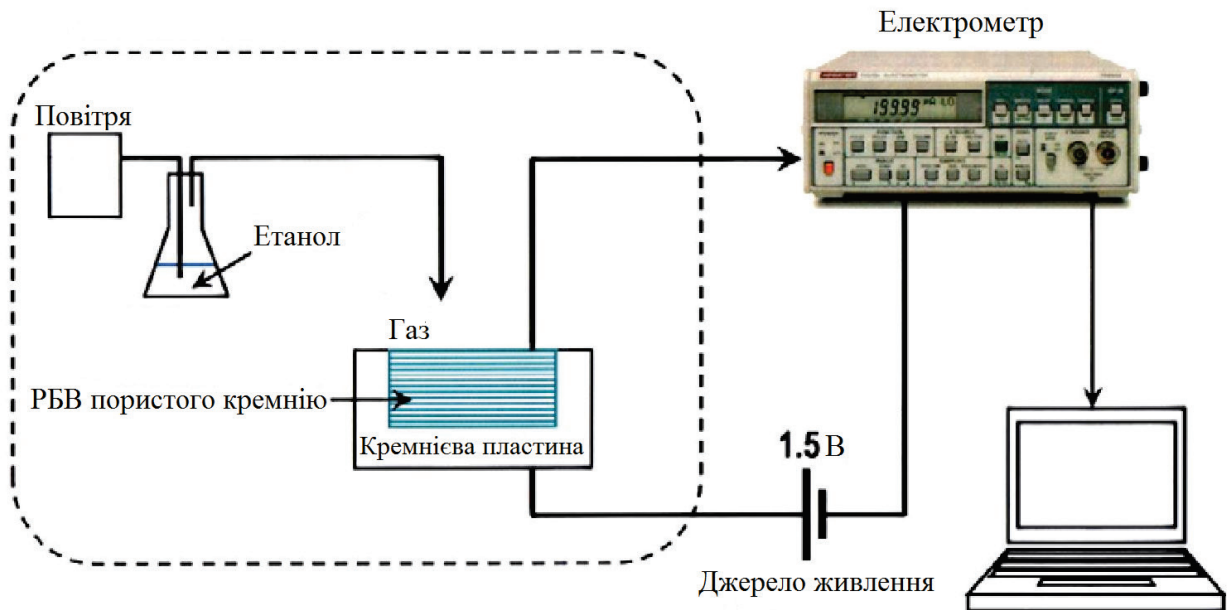


Рис.2.1. Схема експериментальної установки для зондування газу.

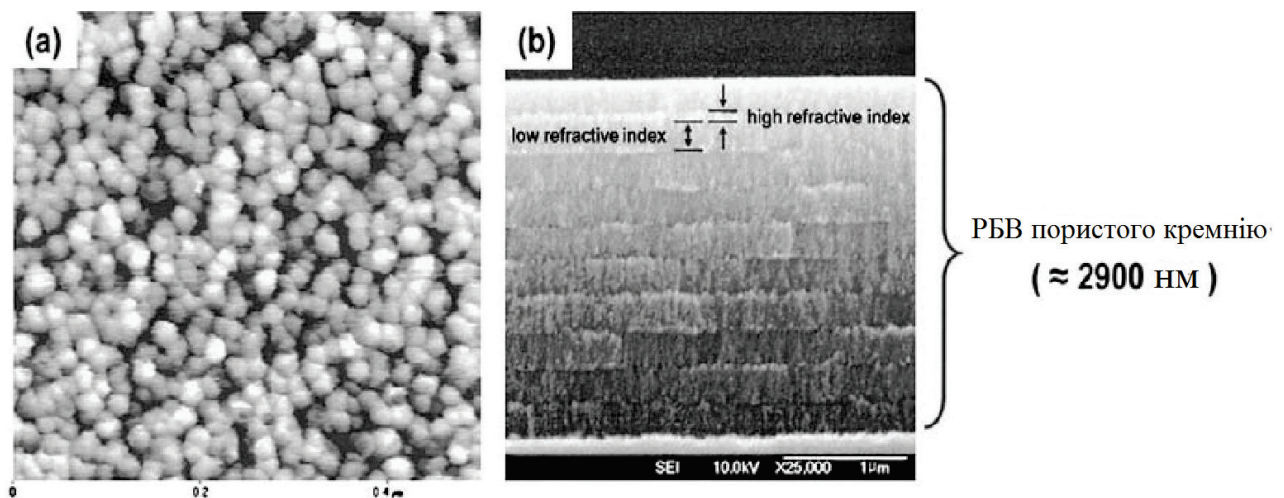


Рис.2.2. (а) Поверхня і (б) поперечні зображення пористого кремнію РБ, отриманого електрохімічним травленням.

Рис.2.2 показує поверхню і зображення поперечного перерізу РБ пористого кремнію. Рис.2.2а вказує, що діаметр скелета знаходиться в діапазоні від 20 до 50 Нм. Зображення поверхні РБ пористого кремнію вказують, на те що розподіл скелета парний. Середні пори РБ пористого кремнію близько 20 Нм. Зображення поперечного перерізу (рис.2.2b) РБ пористого кремнію показує, що РБ пористого кремнію має глибину 2900 нм, а прикладена щільність струму під час процесу травлення призводить до двох різних показників заломлення. Темні смуги відповідають пористим кремнієвим шарам з високою пористістю або низьким показником заломлення, тоді як світлі смуги відповідають шарам з низькою пористістю або з високим показником заломлення.

На рис.2.3 показаний спектр відображення до і під час розміщення РБ пористого кремнію в газоподібному етанолі. Строго кажучи, РБ пористого кремнію можна описати однорідною сумішшю кристалічного кремнію і повітря, ефективний показник заломлення РБ пористого кремнію буде залежати від відносного вмісту повітря в суміші.

Якщо пори РБ пористого кремнію заповнені іншими хімічними матеріалами, ефективний показник заломлення суміші змінюється, що призводить до зміщення спектра відбиття. Як і очікувалося, спектр відображення зміщується на довшу довжину хвилі приблизно на 16 нм через збільшення показника заломлення суміші.[5]

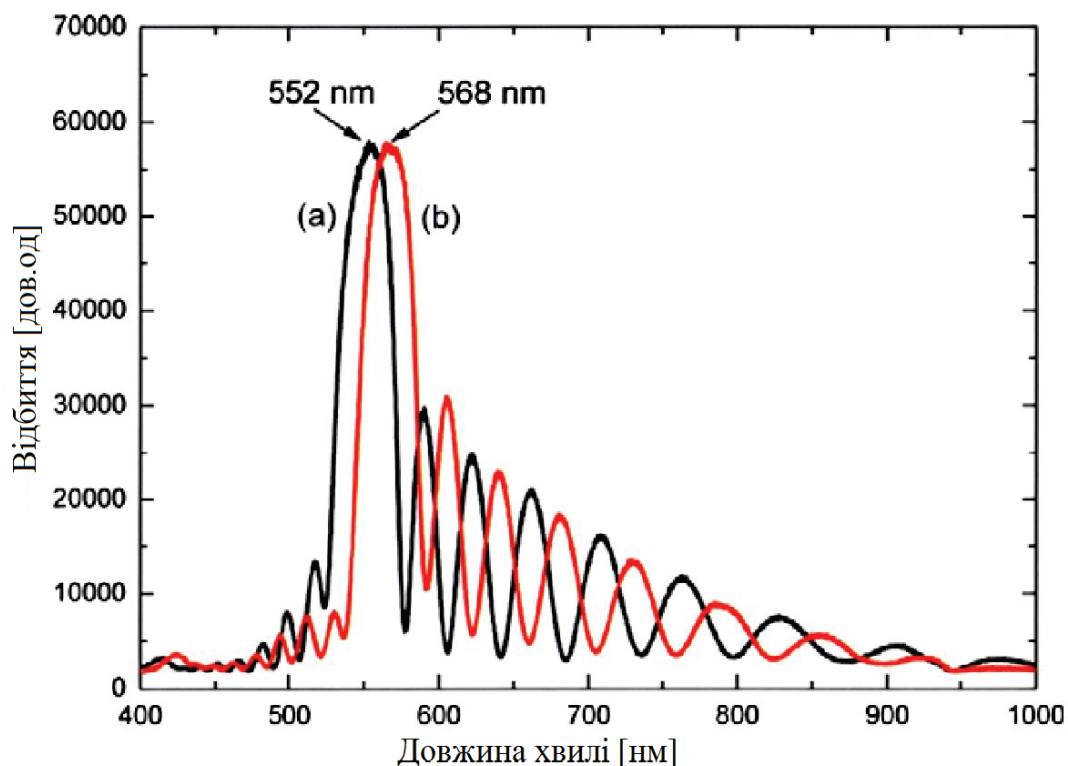


Рис.2.3. Спектри відбиття РБ пористого кремнію (а) перед і (b) при впливі газоподібного етанолу.

І спектр відображення відновлюється до вихідного спектра після видалення газу етанолу. Це представлення дуже корисно для розробки поновлюваного сенсора, оскільки це означає, що ефекти адсорбції пор не є постійними.

На рис.2.4 показані спектри фотолюмінесценції до і під час впливу на РБ пористого кремнію в газоподібному етанолі. Як показано на рис.2.4а, спостерігається чотири піки при 620, 672, 729 і 800 нм від РБ пористого кремнію. Під час впливу газоподібного етанолу спостерігається чотири піки при 630, 677, 733 і 804 нм. Піки спектра фотолюмінесценції зміщуються на більш довгі хвилі на 4 і 10 нм від положення вихідних піків. Інтенсивність фотолюмінесценції зменшується під час червоного зсуву.[5]

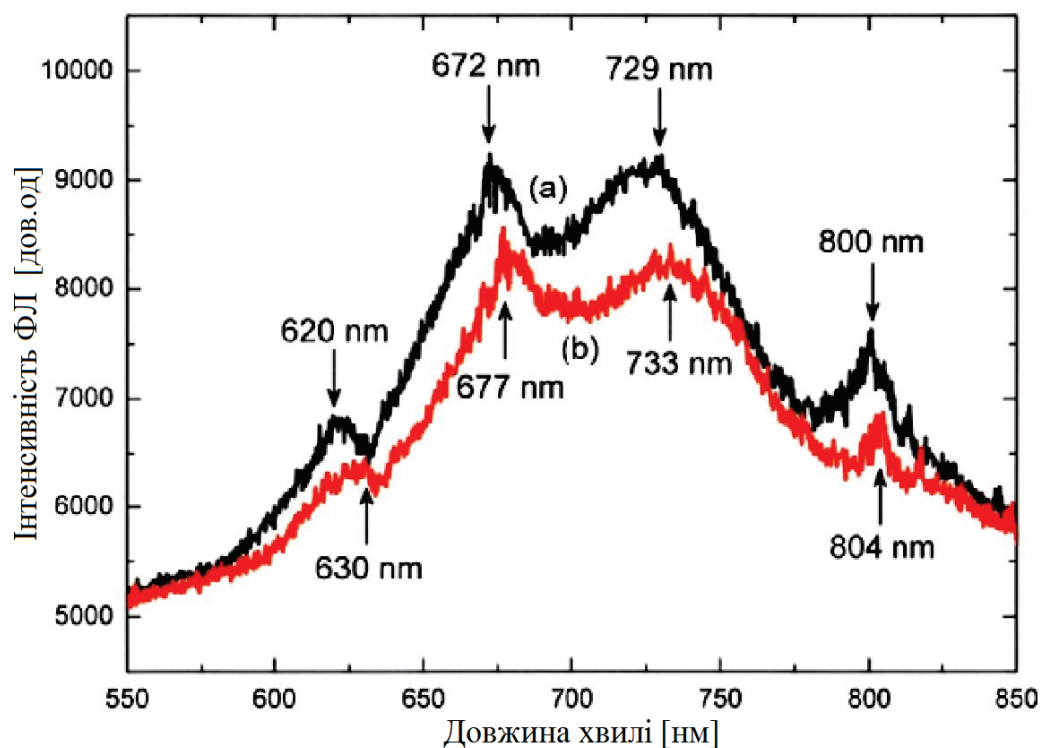


Рис.2.4. Спектри фотолюмінесценції пористого кремнію РБ (а) до і (б) при впливі газоподібного етанолу.

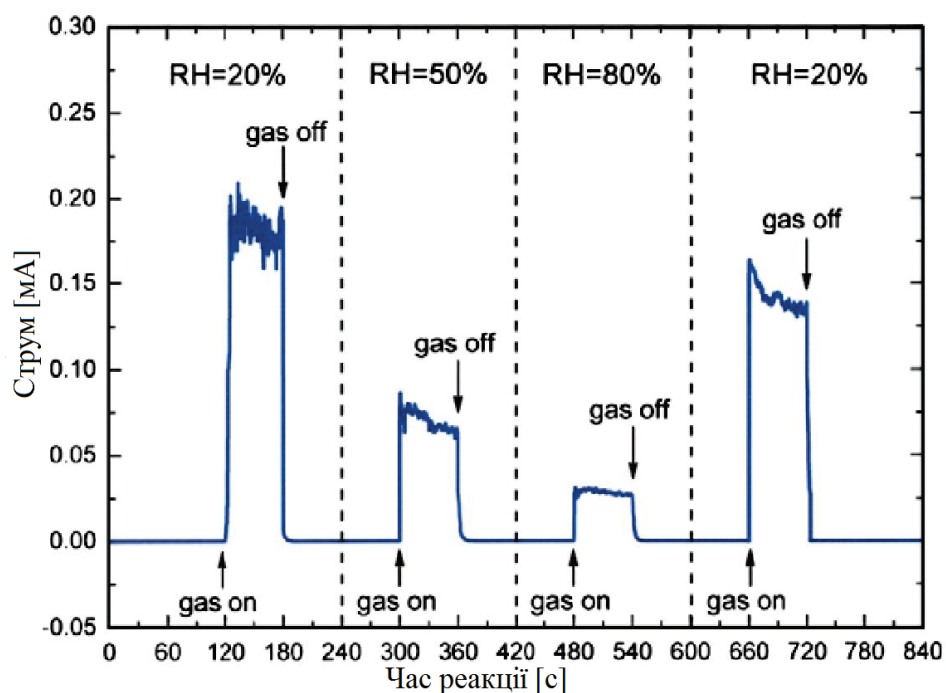


Рис.2.5. Постійний струм при розміщенні РБ пористого кремнію в газоподібному етанолі при різних рівнях відносної вологості.

Після видалення газоподібного етанолу спектр фотолюмінесценції відновлювався до вихідного спектра. Зменшення інтенсивності і червоне зміщення можна інтерпретувати як зміну показника заломлення пористого кремнію РБ через часткову заміну повітря газоподібним етанолом.

На рис.2.5 показаний постійний струм при розміщенні РБ пористого кремнію в газоподібному етанолі при різних рівнях відносної вологості. Постійний струм швидко збільшується під час впливу газоподібного етанолу. Електропровідність РБ пористого кремнію сильно залежить від відносної вологості. Підвищення відносної вологості призводить до зниження провідності. Ця характеристика може бути пояснена донорським характером молекул води, адсорбованих при поверхневих дефектах РБ пористого кремнію. Цей ефект буде знижувати концентрацію вільних дірок. Відносна зміна постійного струму при експонуванні РБ пористого кремнію в газоподібному етанолі зменшується зі збільшенням відносної вологості. Це означає, що чутливість до газоподібного етанолу вимірюється навіть в умовах високої вологості. Зниження чутливості може бути пов'язано з ефектом часткової компенсації між акцепторними молекулами етанолу та донорноподібними молекулами води.

## 2.2. Вплив пористості кремнію на електричні характеристики сенсорів

У цьому розділі продемонстровано вплив пористості на характеристики модифікованих паладієм ПК-датчиків водню при 27 ° С. Дисперсія Pd на ПК з різною пористістю характеризувалася розподілом інтенсивності сканування



лінії EDAX. Детально вивчалася поведінка газового відгуку як немодифікованих, так і модифікованих Pd ПК-сенсорів з різною пористістю.

### 2.2.1. Формування пористого кремнію

Нанопористі шари були отримані шляхом електрохімічного анодування легованих бором монокристалічних Si пластин (100) орієнтації і з питомим опором в діапазоні 2 - 5 см. Щоб сформувати зворотний контакт (рис.2.6) зразка для формування ПК, алюмінієву пасту роздрукували на екрані, сушили при 110°C протягом 10 хв в повітряній печі, а потім нагрівали при 750°C протягом 45 с в зоні інфрачервоного нагріву кантальної дротяної раковини з постійною температурної зоною в межах 7,5 см. Зразки зберігалися всередині трубки з використанням кварцової опори високої чистоти. Температуру печі контролювали з використанням прецизійного регулятора температури і в сталому режимі зміна температури становило  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

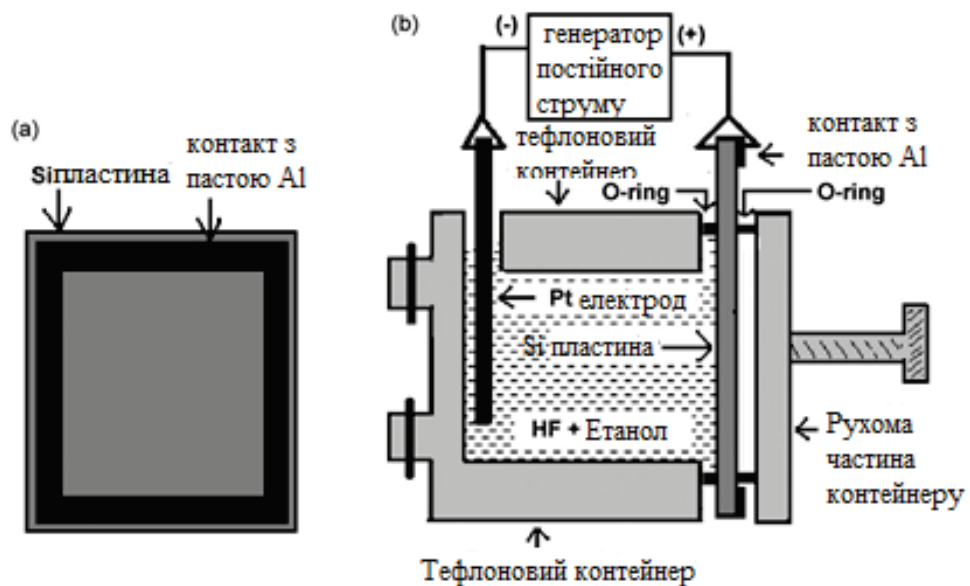


Рис.2.6. (a) Задня сторона пластини Si з контактом пасти Al для утворення ПК і (b) схематичний поперечний переріз затискача, використовуваного для утворення ПК, шляхом електрохімічного анодування.

Для анодування кремнію для захисту металевого контакту від електроліту, що містить суміш HF і етанолу, використовували спеціально розроблений затискач (рис.2.6b).[4]

Електрохімічне травлення проводили при кімнатній температурі з різною щільністю струму і різними концентраціями HF в електроліті для одержання ПК з різною пористістю. Експериментальні параметри, які використовуються для отримання ПК, представлені в таблиці 2.1. Пористість і товщина шару ПК визначалися гравіметрично з використанням півмікробаланса PAG Oerlikon AG (модель 290-9842 / K).

### 2.2.2. Модифікація пористої поверхні кремнію

Пористу поверхню кремнію модифікували хімічним методом при кімнатній температурі з використанням розведеного розчину  $\text{PdCl}_2$ . До

модифікації чотири зразки, кожен з яких відрізнявся пористістю, занурювали в 10% -ний розчин HF протягом 10 секунд для видалення нативного шару оксиду з поверхні ПК. Три зразки з кожного набору відразу ж промокали в слабнокислому розчині  $\text{PdCl}_2$  (0,01 M) протягом 5 с. Потім все зразки обережно промивали в дистильованій воді, сушили і відпалювали на повітрі при  $110^\circ \text{C}$  в електричній печі протягом 10 хв для випаровування залишкового розчинника, присутнього в зразках.

Дослідження інтенсивності сканування лінії EDAX проводилося за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6700 F (JEOL Inc.) для перевірки розподілу Pd на модифікованих зразках ПК різної пористості.

Таблиця 2.1. Параметри росту утворення пористого кремнію шляхом електрохімічного анодування.

Пористість	Електролітний склад HF-етанол	Густина струму(мА/см)	Час (с)	Товщина мкм
45	1:0	10	2400	4.4
50	7:3	5	2400	4.7
55	7:3	10	2400	4.8
60	3:7	5	2400	5.0
65	3:7	10	2400	5.2

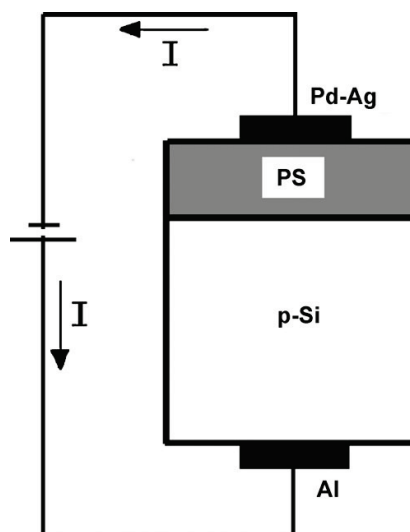


Рис.2.7. Схема сенсорної структури для визначення водню.

Таблиця.2.2. Атомний відсоток розсіяного Pd в пористому кремнії з різною пористістю.

Пористість(%)	Атомний відсоток Pd
40	0.59
45	0.72
50	0.83
55	0.93
60	1.05
65	1.19

Для дослідження газового сенсора зразки поміщалися в закриту трубку зі скла з впускними і випускними положеннями для газів. Трубка була поміщена коаксіально всередині нагрівальної печі з постійною температурою в діапазоні 4-х см, контрольованої в межах  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  за допомогою прецизійного контролера температури і вбудованою термопарою з постійною константою. Для

експериментів використовувалися водень і азот з високим ступенем чистоти. Для вимірювання та точного контролю швидкості потоку газів протягом всіх експериментів використовувалися масові витратоміри Alicat Scientific і контролери масової витрати Tylan FC 260 (M/S Digiflow, США). Поточні характеристики напруги вивчалися з використанням Keithley Pico амперметра-джерела напруги (модель 6487). Експерименти з зондуванням повторювалися з використанням трьох модифікованих Pd датчиків кожної пористості і спостерігалася зміна приблизно 1,5% в експериментальних даних.

### 2.2.3. Дослідження сенсора

Відгук (S) визначається тут як відношення зміни струму в присутності водню, змішаного з азотом ( $I_n - I_g$ ), до початкового струму в азоті ( $I_n$ ) при постійній напрузі. Він виражається як  $S = ((I_n - I_g) / I_n)_v$ , де  $I_g$  - струм в присутності водню, змішаного з азотом. Час відгуку датчика розраховувався як час, необхідний для досягнення відгуку датчика на 67% від його значення насичення при впливі водню, змішаного з газоподібним азотом, і час відновлення розраховували як час, відповідно зменшення відгуку датчика на 67% його значення насичення після відключення подачі водню. Оскільки в цьому дослідженні використовувався р-тип ПК, виміряний струм через пристрій зменшувався при впливі водню, змішаного з азотом, в порівнянні з величиною, яка вимірюється з тільки азотом ( $I_g < I_n$ ). [4]

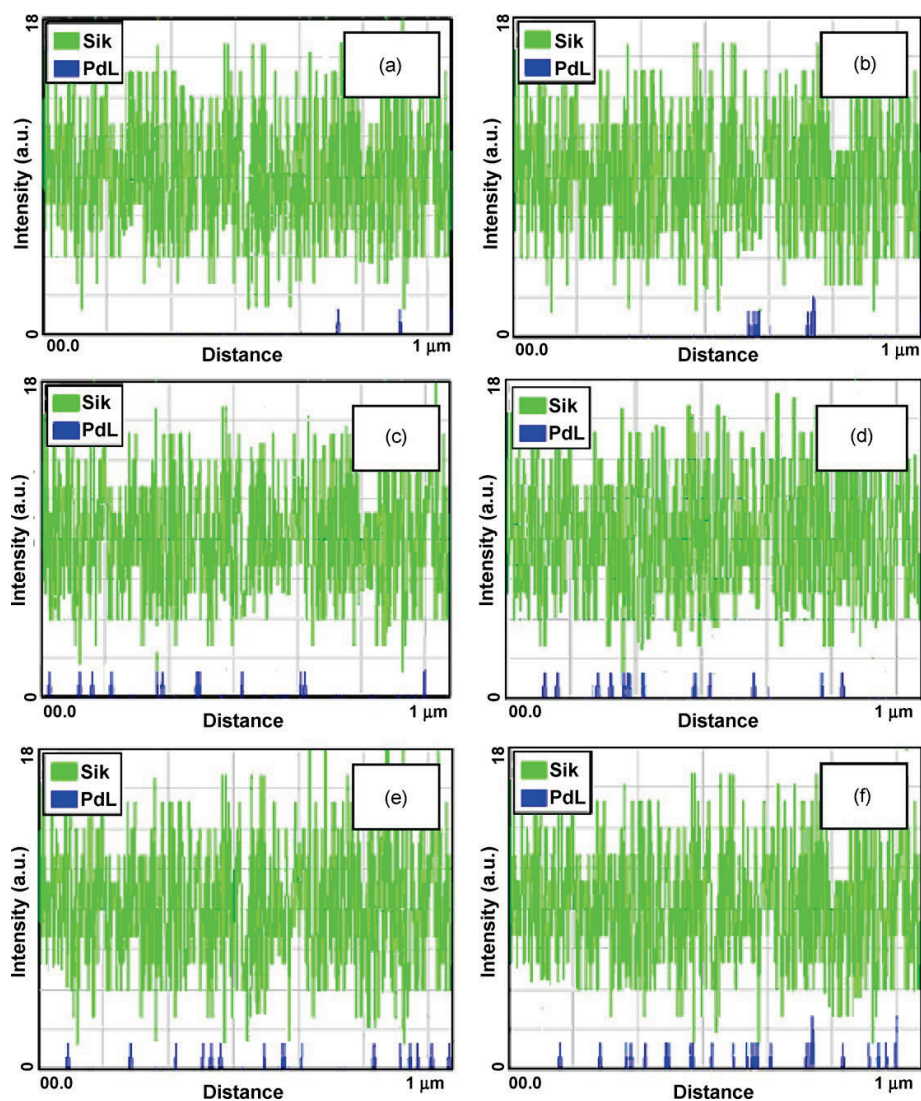


Рис.2.8. Розподіл інтенсивності сканування лінії EDAX (для Si і Pd) для хімічно модифікованих пористих кремнієвих поверхонь Pd, що мають пористість (a) 40%, (b) 45%, (c) 50%, (d) 55% е 60 % і (f) 65%.

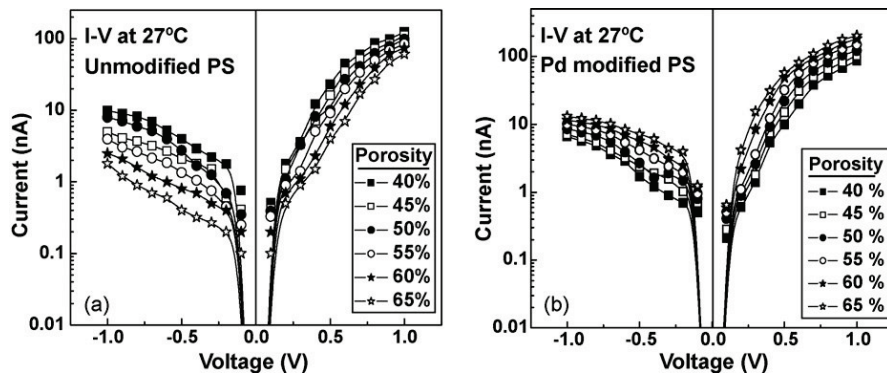


Рис.2.9. ВАХ в азоті для (а) немодифікованих і (б) модифікованих Pd-пористих кремнієвих сенсорів, що мають різну пористість при 27°C.

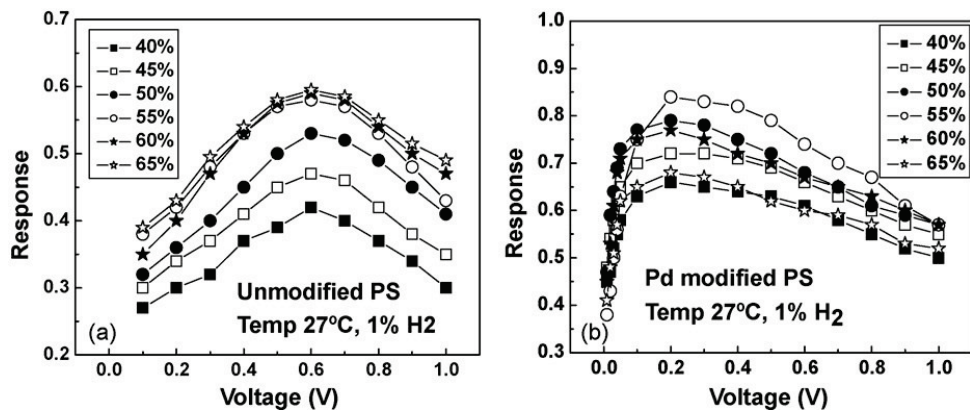


Рис.2.10. Характеристики відгуку і напруги (а) немодифікованих і (б) модифікованих пористих кремнієвих датчиків Pd з різною пористістю при 27°C для 1% водню в азоті в якості газо-носія.

На рис.2.9 показано, що ВАХ в азоті МДН-пристроїв як для немодифікованого, так і модифікованого пористого кремнію з різною пористістю випрямляють за своєю природою. Але було помічено, що флуктуація виміряного струму помітно зменшена для модифікованих зразків Pd. Для немодифікованого ПК збільшення послідовного опору зі збільшенням пористості, як показано на рис.2.9, може бути пов'язано зі збільшенням дефектних станів, в той час як спостерігається протилежна тенденція для модифікованого Pd ПК, що, ймовірно, пов'язано зі збільшенням кількості Pd-

металу, осаженного на ПК зі збільшенням пористості (рис.2.8), і, отже, спостерігається зменшення послідовного опору.

Всі експерименти проводилися при кімнатній температурі (27 ° C), щоб уникнути флуктуацій струму при більш високій температурі, можливо, через пошкодження інтерфейсу Pd-Ag / ПК.

Після модифікації Pd поверхні ПК спостерігалось зменшення оптимального напруги зсуву від 0,6 до 0,2 В, як показано на рис.2.10a і b. Характеристики відповідної пористості на рис.2.11 показують, що реакція датчика газу немодифікованої поверхні ПК швидко зростає зі збільшенням пористості до 55%, а потім стає майже постійною. Для Pd-модифікованих ПК-датчиків відповідь спочатку збільшується зі збільшенням пористості до 55%, а потім зменшується.

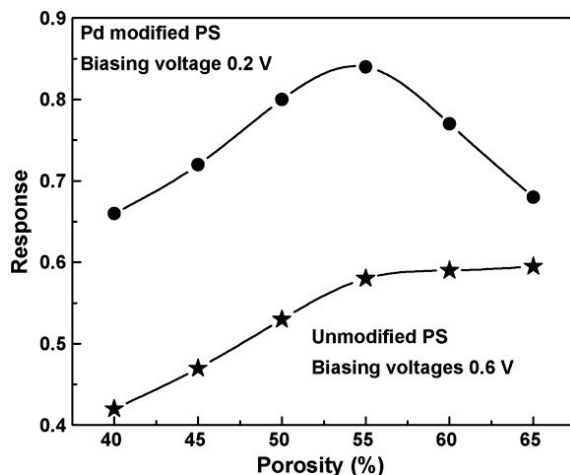


Рис.2.11. Характеристики залежності від пористості немодифікованих і модифікованих Pd пористих кремнієвих датчиків, що відповідають їхнім оптимальним зміщуєчим напругам при 27°C для 1% водню в азоті в якості газоносія.



Таблиця.2.3. Відгук, час відгуку і час відновлення немодифікованих і модифікованих Pd пористих кремнієвих сенсорів водню з різною пористістю, в присутності 1% водню в азоті в якості газу-носія і при кімнатній температурі (27°C).

Пористість зразка (%)	Немодифікований Pd	Напруга зміщення =0.6 В	Температура a=27°C	Модифікований Pd	Напруга зміщення =0.2 В	Температура a=27°C
	Відгук (%)	Час відгуку (с)	Час відновлення (с)	Відгук (%)	Час відгуку (с)	Час відновлення (с)
40	42	169	1176	66 ±0.9	54±0.6	318±4.1
45	47	147	1132	72±0.9	23±0.5	276±3.7
50	53	132	1084	79±1.0	14±0.3	231±2.5
55	58	120	1055	84±0.9	8±0.2	207±2.8
60	59	114	1047	77±0.8	17±0.3	249±3.2
65	60	108	1033	68±0.8	29±0.3	286±3.1

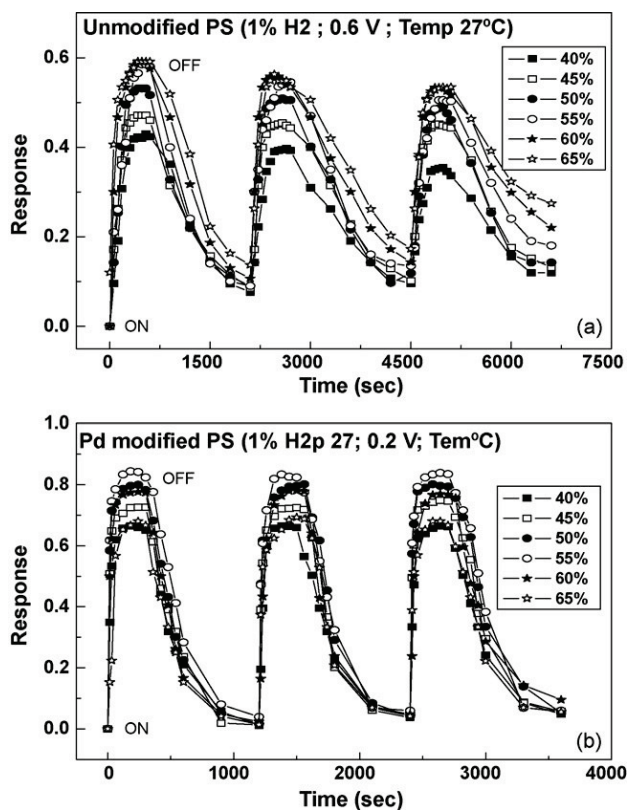


Рис.2.12. Цикли що повторюються для (а) немодифікованих і (б) модифікованих Pd ПК-датчиків з різною пористістю для 1% водню в азоті в якості газу-носія при 27°C.

На рис.2.12 показані повторювані цикли вимірювань сенсора при 27 ° С як для немодифікованих, так і для модифікованих ПК-датчиків з 1% H<sub>2</sub> в N<sub>2</sub>. З малюнка видно, що модифікація Pd покращує характеристики зі збільшенням відгуку газу і зменшенням часу реакції і відновлення при збереженні стабільного значення базової лінії, яка має важливе значення для роботи надійного газового датчика. На рис.2.11 показано, що для немодифікованого ПК зменшення відгуку і час відновлення відбувається зі збільшенням пористості, але для модифікованого зразка Pd покращення спостерігається до 55% пористості. У таблиці 2.3 представлені значення відгуку, часу відгуку і часу відновлення датчиків ПК з різною пористістю.

На рис.2.14. показані перехідні реакції сенсорів ПК з різними концентраціями водню (0,01%, 0,05%, 0,1%, 0,5% і 1%) в азоті і з відповідними

оптимальними напругами зсуву. Максимальний відгук і стабільність знову спостерігаються для модифікованих Pd датчиків.

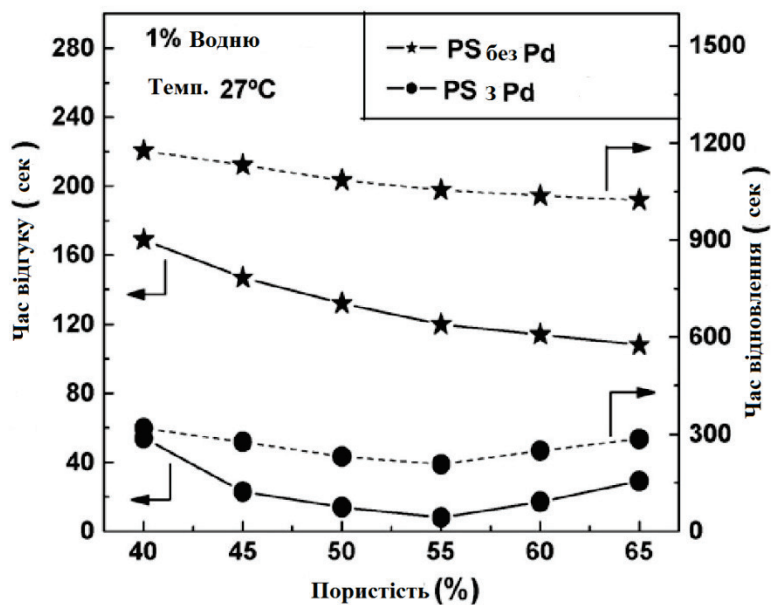


Рис.2.13.Час відгуку, пористість і час відновлення в порівнянні з характеристиками пористості немодифікованих і модифікованих Pd пористих кремнієвих сенсорів, що відповідають їхнім оптимальним напругам зміщення при 27°C для 1% водню в азоті в якості газу-носія.

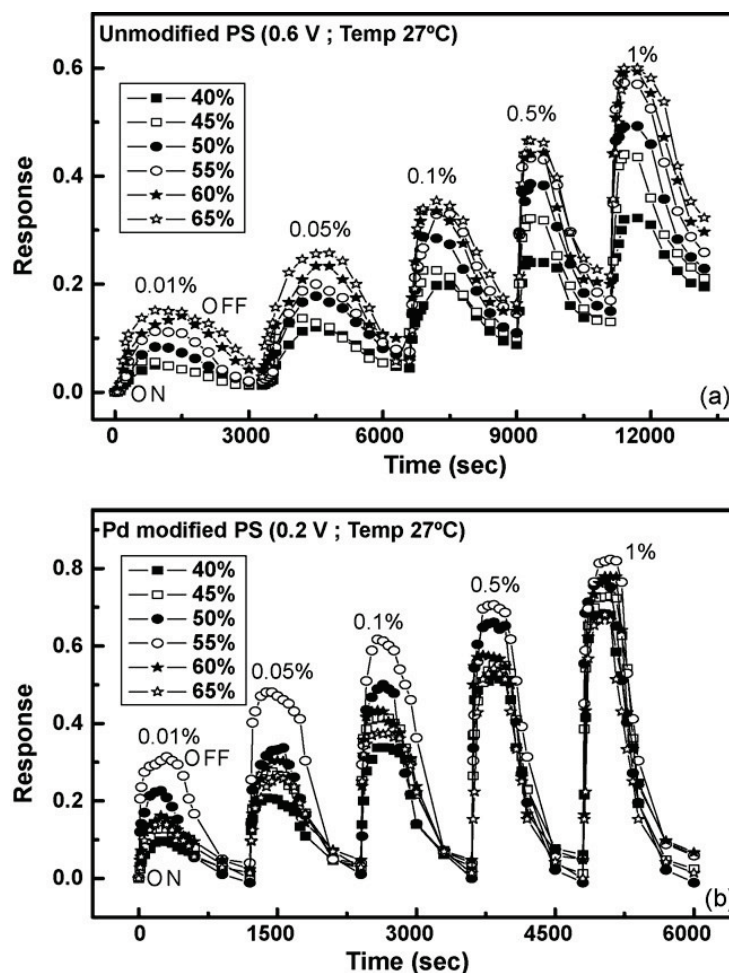


Рис.2.14. Перехідний відгук при різних концентраціях (0,01%, 0,05%, 0,1%, 0,5% і 1%) водню в азоті в якості газу-носія для (а) немодифікованих і (б) модифікованих Pd сенсорів ПК з різною пористістю і при 27°C.

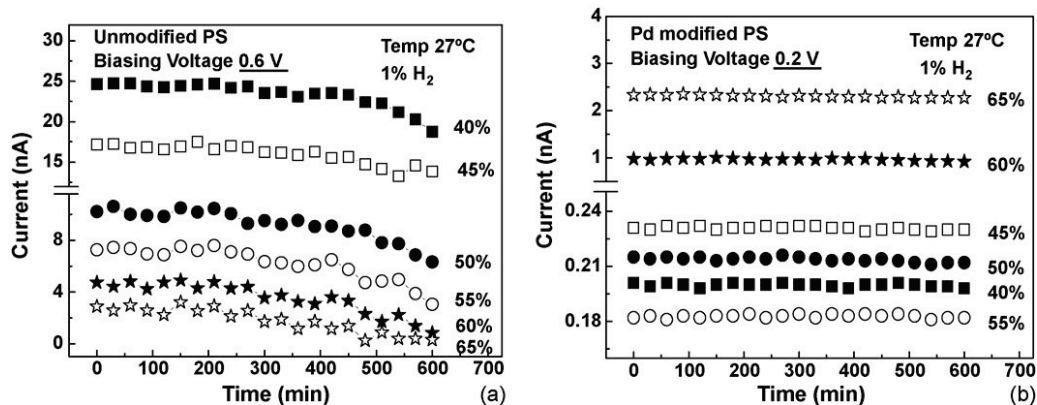


Рис.2.15. Стабільність (а) немодифікованих і (б) модифікованих Pd пористих кремнієвих датчиків водню з різною пористістю при 27°C.

При 27°C стабільність як немодифікованих, так і модифікованих ПК-сенсорів була випробувана з 1% водню, змішаного з азотом, протягом 10 годин і з напругою зсуву, відповідним їх оптимальному відгуку. Результати показані на рис.2.15. З рисунку видно, що сенсори, модифіковані паладієм, показують кращу узгодженість в стабільності.[4]

### 2.3. Модифікація пористого кремнію для підсиленої поверхнею раманівської спектроскопії

Раманівська спектроскопія є одним з найбільш перспективних аналітичних методів виявлення та ідентифікації хімічних і біологічних речовин через відповідність коливальних комбінаційних частот певним типам хімічних зв'язків.

Однак через дуже слабкий процес комбінаційного розсіювання при виявленні речовин з низькою концентрацією ускладнюється без спеціального поліпшення. Ось чому в останні роки велика увага приділяється методам посилення комбінаційного розсіювання, таким як підсилена поверхнею раманівська спектроскопія (ППРС-англійською-SERS). Нещодавно було продемонстровано, що посилення комбінаційного сигналу через ППРС дає можливість виявлення навіть однієї молекули. Одним з найпопулярніших методів підготовки ППРС-підкладок є осадження наночастинок Au або Ag з колоїдів. Однак цей метод не дозволяє отримати стабільні підкладки з відтвореним розміром частинок.

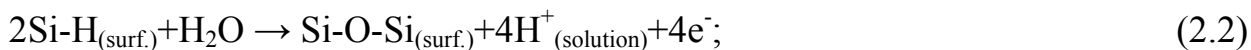
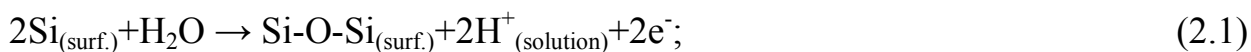
Масштабні застосування в області хімії, біології та медицини вимагають ППРС-активних підкладок з оптимальним співвідношенням ціна/якість. Одним з перспективних кандидатів в цьому відношенні є утворення металевих

нанокристалічних структур на пористій матриці, наприклад пористого кремнію (ПК). Срібло, ймовірно, кращий вибір металу для цієї мети, завдяки широкому резонансу плазмона у видимому ближньому ІЧ спектральному діапазоні, стабільності і простій процедурі підготовки.

Пористий кремній був використаний в якості основи для підготовки ППРС-активних підкладок, а саме пористий кремній був досліджений як шаблон для осадження наноструктур срібла. Завдяки великій площі поверхні і відкритій пористій структурі цей напівпровідниковий матеріал дозволяє отримувати високочутливі підкладки ППРС. Це може бути досягнуто синтезом наночастинок срібла на поверхні пористого кремнію або гомогенним покриттям стінок пор з металевим шаром.

Морфологія кінцевої ППРС-активної плівки залежить від структури пористої кремнієвої підкладки, яка, в свою чергу, визначається умовами травлення кремнію. Процес утворення пористого кремнію дуже складний і до цих пір не повністю зрозумілий під впливом численних факторів. Однак в попередніх дослідженнях зазвичай тільки один з технологічних параметрів змінювався під час виготовлення пористого кремнію. В даному розділі спрямоване дослідження на пошук технологічних умов підготовки оптимального ПК для застосування як ППРС підкладки.

Занурення пористого кремнію в розчин, що містить іони металів, такі як Ag, призводить до спонтанного утворення наночастинок срібла за допомогою відновлення іонів срібла через Si-H-зв'язки на поверхні кремнію



Морфологія ПК забезпечує велику щільність відповідних ділянок для зародження і росту нанокристалів срібла. Морфологія і хімічний склад поверхні ПК впливає на параметри утворених на ній наноструктур срібла і, отже, на

посилення сигналу комбінаційного розсіювання адсорбованих молекул. Поверхнева морфологія ПК визначається орієнтацією кристала, ступенем легування і типом, щільністю струму і часом травлення, додатковим освітленням, температурою, складом електроліту і т. д., І тому досить складно відстежити конкретний вплив кожного з них. Створення динаміки відносин між параметрами підготовки пористого кремнію і його поверхнею, поліпшення властивостей після осадження срібла представляє мета цього розділу, у тому числі представлені данні.

Пористі зразки кремнію були отримані електрохімічним травленням пластин типу Si (100) з питомим опором  $r=10 \text{ } \Omega \text{ см}$ . В якості травника використовували розчин 40% HF в етанолі в пропорціях HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH як 1:2 або 2:1 [12]. Ряд зразків ПК були отримані при щільності струму (J) 5, 10 і 20 мА/см<sup>2</sup> і часу травлення (t) 10, 20 і 30 хв. Срібні наноструктури осідали на ПК шляхом занурення в 10<sup>-2</sup>М розчин AgNO<sub>3</sub> протягом 5, 10 і 15 хв. Морфологія ПК з наноутвореннями Ag вивчалася за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ).

Ефективність раманівського розсіювання на поверхні отриманих металізованих зразків ПК досліджувалася з використанням 10<sup>-5</sup>М Rhodamine 6G як аналіту. Спектри комбінаційного розсіювання були виміряні за допомогою Renishaw Ramanscope 2000 с використанням лінії 514 нм Ag<sup>+</sup> -іонів лазера для збудження. Всі спектри реєструвалися в аналогічних умовах (потужність лазера збудження, час накопичення) і коректувалися для фону люмінесценції.

### 2.3.1. Параметри виготовлення пористого кремнію та формування наночастинок срібла

По-перше, визначено оптимальний час осадження срібла на зразках пористого кремнію. Зміна тривалості осадження срібла проводилася в інтервалі від 5 до 15 хв. Як було виявлено, тільки поодинокі наночастинки Ag утворюються при часу осадження близько 5 хв. Але з часом до 10 хв і довше вони схильні до самоорганізації в більші і складніші наноструктури, такі як нанокластери або дендрити, які забезпечують сильний ефект ППРС.

В цьому дослідженні було виявлено, що помітне посилення сигналу відбувається, коли час осадження срібла становить близько 10-15 хвилин в  $10^2\text{M}$  розчині  $\text{AgNO}_3$ . Максимальне посилення спостерігається протягом 10 хв (рис.2.16), час осадження 15 хв також краще, ніж 5 хв. Це означає, що для формування стабільних, добре розроблених наноструктур і досягнення оптимальних розмірів необхідно занурення наночастинок протягом 10 хв. Це спостереження якісно узгоджується з 15-хвилинним оптимальним часом осадження.



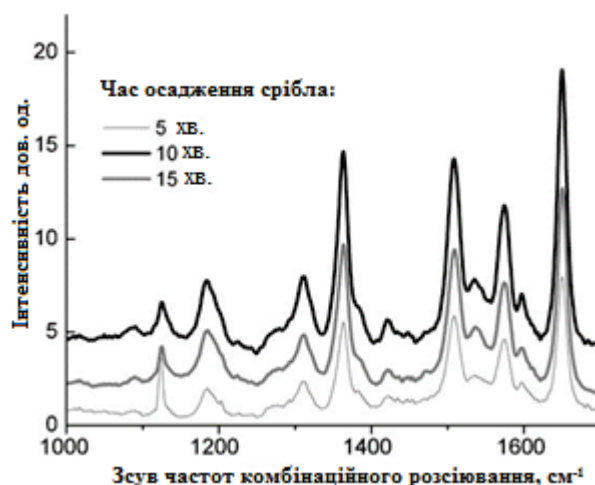


Рис.2.16. Спектри комбінаційного розсіювання  $10^{-5}$ М Rh6G на зразках пористого кремнію з наночастками срібла, осаджені з розчину  $10^{-2}$ М  $\text{AgNO}_3$  в залежності від часу осадження  $t$ .  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1:2, час травлення  $t=20$  хв, щільність струму  $J=10$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Далі був досліджений вплив різних факторів травлення кремнію. Час травлення визначає глибину пор. РЕМ-зображення показують, що зразок, витравлений протягом 10 хвилин, має численні нанопори, розділені вузькими макропорами (рис.2.17а). Макропори (макротріщини) стають більш широкими, а їх кількість зростає зі збільшенням часу травлення до 20 (рис.2.17б) і 30 хв (рис.2.17с) і наночастинки срібла розміром 50-100 нм на їх стінках. На малюнку 3 показано, що збільшення часу травлення від 10 до 20 хвилин призводить до збільшення інтенсивності комбінованого розсіяння з молекул аналіта. Тому ми можемо зробити висновки про важливість макропор для ефективного покращення поверхні. Однак помітна різниця у посиленні комбінованого розсіяння між 20 і 30 хвилин травлення не спостерігається. Це означає, що при заданих умовах осідання срібла, Ag-наноструктури не проникають у глибину нанопор і утворюються на поверхні та стінках макропор. Таким чином, роль макротріщини зменшується протягом тривалого часу; вірогідно, причиною є оптимальне відношення площі поверхні до тріщин.

В попередніх роботах зазначено, що в процесі пористого кремнієвого травлення, збільшення щільності струму викликає збільшення пористості зразка і середніх розмірів пор. Щільність струму визначає кількість отворів (на одиницю площі), спрямованих на поверхню кремнію і, отже, впливає на ширину пор і збільшує загальну площу поверхні пористого кремнію [13]. В даних експериментах спостерігається, що зразки з меншою щільністю струму (5 проти  $10 \text{ мА/см}^2$ ) мають значно ширші тріщини, що може бути пов'язане з менш стійкою структурою пористого шару, отриманого при  $5 \text{ мА/см}^2$  (рис.2.19а і б) , У той же час зразок, отриманий при  $10 \text{ мА/см}^2$ , демонструє кращу структурну стабільність (рис.2.19а) і кращу ефективність ППРС (рис.2.20). Спектри комбінованого розсіювання на рис.2.20 показують, що підсилення сигналу вище для більших значень щільності струму травлення для обох використаних трав'яних компонентів.

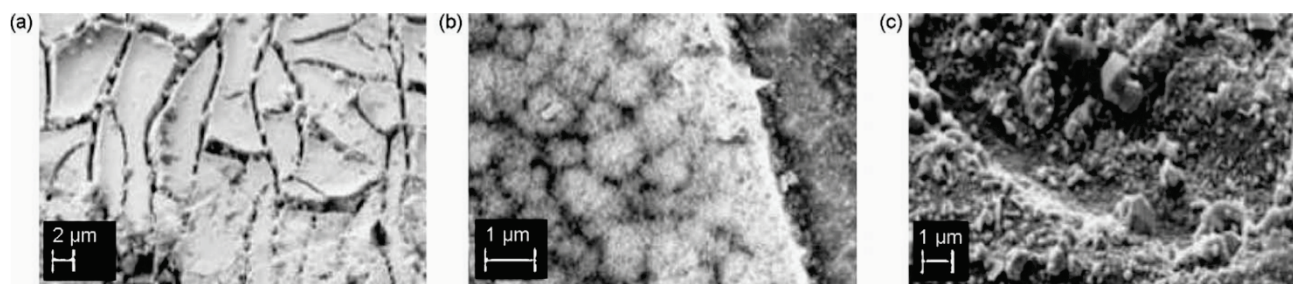


Рис. 2.17. РЕМ-зображення поверхні ПК після осадження Ag. Час травлення ПК становив 10 (а), 20 (б) і 30 хв (с).  $J=10 \text{ мА/см}^2$ ,  $t=10 \text{ хв}$ ,  $\text{HF:C}_2\text{H}_5\text{OH } 1:2$  у всіх випадках.

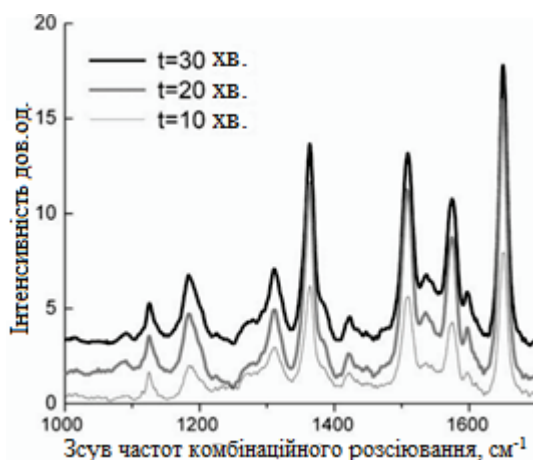


Рис. 2.18. Спектри комбінаційного розсіювання  $10^5\text{M}$  Rh6G на зразках, витравлених протягом 10, 20 і 30 хв. Срібні наночастинки осаджені з розчину  $10^2\text{M}$   $\text{AgNO}_3$  на пористому кремнії, травленого в  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1:2,  $J=10\text{ mA/cm}^2$ ,  $t=10\text{ хв}$  протягом 10 хвилин для підкладок.

Відомо, що концентрація HF в травнику впливає на морфологію поверхні ПК. Пористість зменшується зі збільшенням концентрації HF, а макропори утворюються замість нанопор. Коли концентрація вище 25%, на поверхні присутні не тільки пори, але і тріщини розміру мікрометра. Як було зазначено вище, пори і тріщини мікрометричного порядку, мабуть, мають перевагу для підготовки ППРС-активних підкладок, тому що на їх стінках можуть утворюватися досить великі наночастинки срібла. У той же час ці срібні наночастинки не блокують пори і ефективна поверхня зразка збільшується.

Зразки, приготовані при різній концентрації HF, в цьому дослідженні також показують значні відмінності в остаточній морфології. Електрохімічна обробка в електролітах різного складу призводить до утворення різної морфології та хімічної структури поверхні ПК, що може сильно впливати на процес утворення наноструктур Ag. При низькому вмісті HF ( $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1:2) утворюються тільки окремі наноагрегати срібла (рис.2.19б), тоді як більш високий вміст HF ( $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  2:1) в травнику призводить до утворення щільно структурованої плівки нанокристалів (рис.2.19с). Причиною може бути більше

зв'язків Si-H, утворених на поверхні ПК, отриманих при високій концентрації HF. Кількість зв'язків Si-H грає важливу роль в процесі відновлення срібла при зануренні ПК в розчин  $\text{AgNO}_3$ . Крім того, обробка в розчині з високою концентрацією HF викликає зменшення поверхневої енергії ПК, що призводить до швидкого утворення на ній добре розвинених наноструктур срібла. РЕМ-зображення одного зі зразків, отриманих при високій концентрації HF (рис.2.19в), показує плівку щільно упакованих кристалітів срібла розміром 0,1-2 мкм.

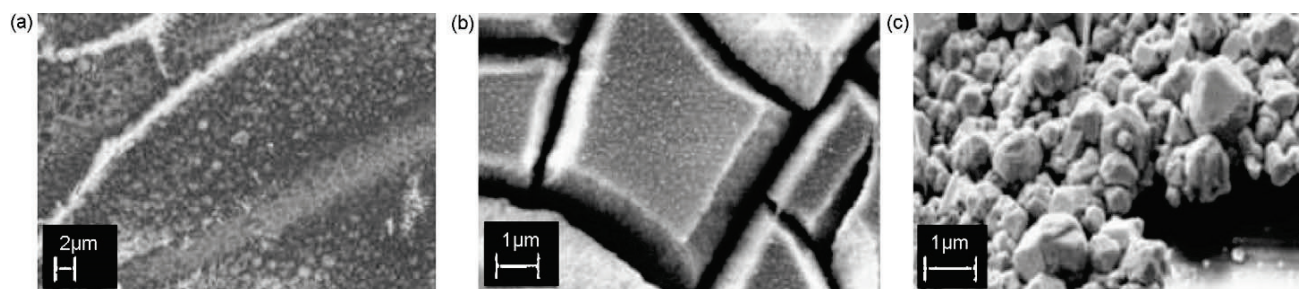


Рис. 2.19. РЕМ-зображення поверхні ПК після осадження Ag. ПК отримували при щільності струму: (а)  $J=10 \text{ мА/см}^2$  і  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1:2, (В)  $J=5 \text{ мА/см}^2$  і  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  1:2, (С)  $J=5 \text{ мА/см}^2$  і склад травника  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  2:1. Час травлення  $t=20 \text{ хв}$  у всіх випадках.

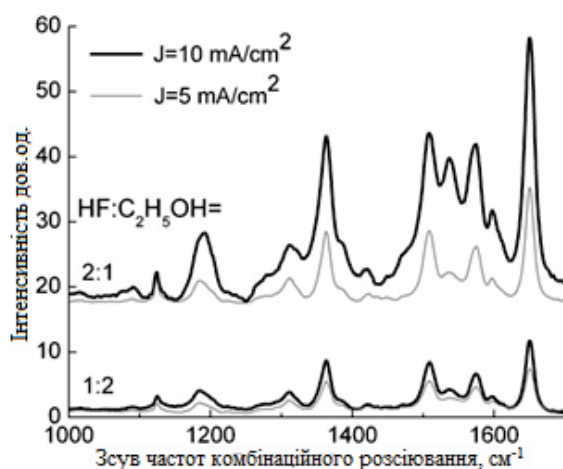


Рис. 2.20. Спектри комбінаційного розсіювання  $10^{-5} \text{ М}$  Rh6G на зразках, отриманих осадженням срібла протягом  $t=15 \text{ хв}$ . Параметри травлення ПК  $J=5$  (тонкі криві) і  $10 \text{ мА/см}^2$  (товсті криві), час травлення  $t=20 \text{ хв}$ . Рівень фону зміщується для візуальної ясності.

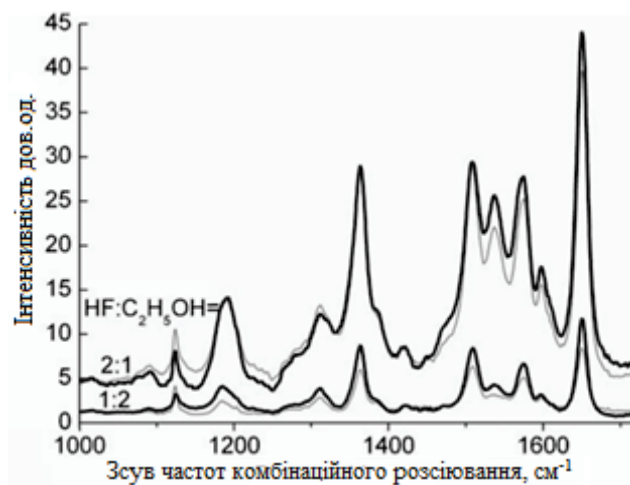


Рис. 2.21. Спектри комбінаційного розсіювання  $10^{-5}$  M Rh6G на зразках, отриманих осадженням срібла при  $t=5$  (тонкі криві) і 15 хвилин (товсті криві) при різному вмісті травника HF:  $C_2H_5OH$  1:2, для нижніх кривих і HF:  $C_2H_5OH$  2:1 для верхніх кривих. Параметри травлення  $J=10$  мА/см<sup>2</sup>,  $t=20$  хв. Рівень фону зміщується для візуальної ясності.

На рис.2.21 показані спектри комбінаційного розсіювання Rh6G на структурованій поверхні срібла на ПК, отримані при різних умовах травлення. Ніякий сигнал Rh6G на вихідному (без Ag) ПК не реєструвався при тій же концентрації аналіту (спектри не показані).

Як і ті, які показані на рис.2.19с, на другий серії зразків ПК сформувалася щільно упакована структура нанокристалів срібла, яка була витравлена в HF:  $C_2H_5OH$  2:1, але залишалася близько 2 років в повітряній атмосфері, а потім оновлювалася прямо перед осадженням срібла шляхом поміщення в розчин HF протягом декількох секунд (рис.2.22). Це показує стабільність властивостей пористої кремнієвої підкладки.



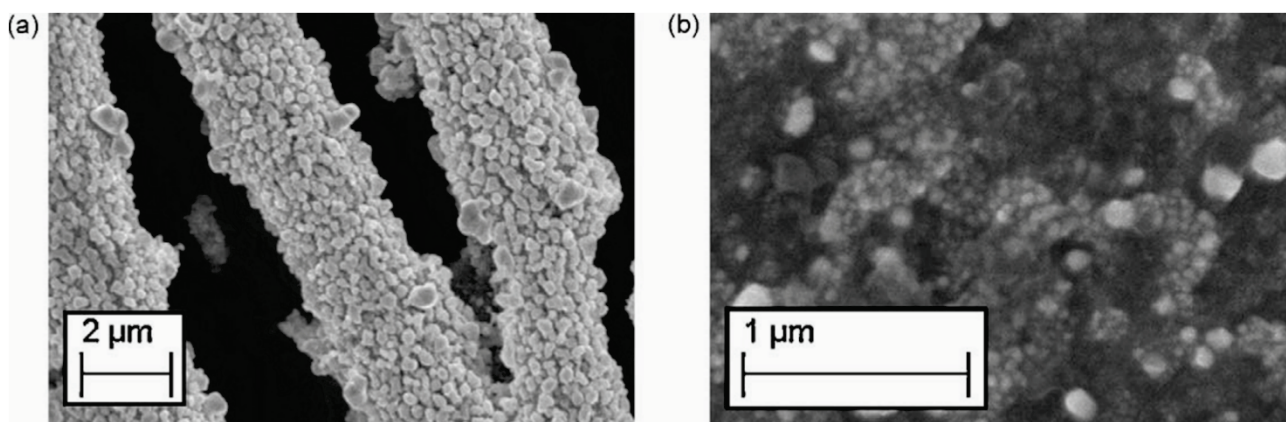


Рис.2.22. РЕМ-зображення поверхні ПК після осадження Ag. ПК отримували при співвідношенні травника (а) HF: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН 2:1, (б) HF: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН 1:2. Час травлення  $t=20$  хв і щільність струму  $J=10$  мА/см<sup>2</sup> в обох випадках. Зразки зберігали близько 2 років в повітряній атмосфері перед осадженням срібла.

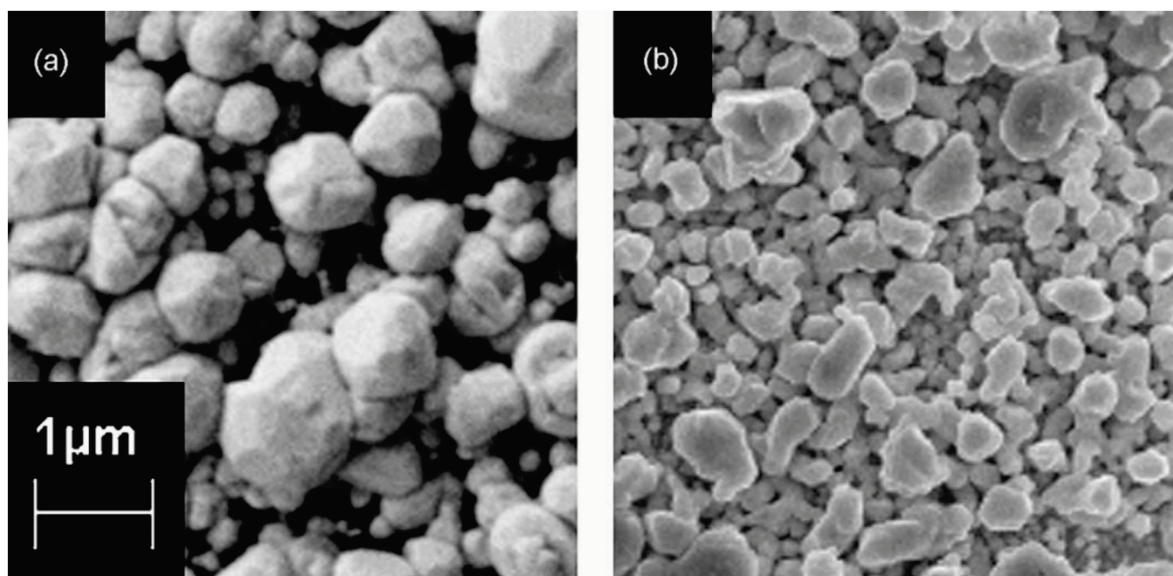


Рис. 2.23. Порівняння морфології кристалітів срібла, осаджених на свіжі (а) і тих які 2 роки зберігалися ПК (б). Пористість Si була отримана при часі травлення  $t=20$  хв і щільності струму  $J=10$  мА/см<sup>2</sup>, співвідношенні травника HF: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН 2:1, час осадження срібла  $t=10$  хв в обох випадках.

Навіть після тривалого зберігання ПК, отриманий при високій концентрації HF, дозволяє отримувати високочутливу ППРС-активну плівку

нанокристалів Ag шляхом імерсійного покриття, що показано на рис.2.22. Спектри комбінаційного розсіювання  $10^5\text{M}$  Rh6G (рис.2.24), виміряні на ці зразки також демонструють сильне поліпшення поверхні такої плівкою нанокристалів.[3]

Слід згадати, що найсильніше посилення електричного поля відбувається між поверхнями щільно розташованих металевих частинок. Через щільне розташування кристалів срібла велике локальне електричне поле концентрується в проміжках між їх гранями, що призводить до сильного посилення сигналу комбінаційного розсіювання. Кристаліти Ag покривають поверхню ПК суцільним шаром, а «об'ємна» (нано-) пористість зразка не впливає помітно на його властивості. Ймовірно, для утворення такої плівки грають роль тільки гідридзв'язуючі зв'язки на поверхні Si, які лежать у верхній (зовнішній) частини пор і між порами (тобто фактично покривають поверхню зразка), що призводить до більш високого посилення сигналу комбінаційного розсіювання. Аналогічні результати були отримані в роботах, де ПК був витравлений в розчині 3:1 HF:етанолу, а на його поверхні під час імерсійного покриття були сформовані дендрити срібла. В інших роботах було продемонстровано, що при належних технологічних умовах срібло збирається у фрактальноподібні структури, які також забезпечують сильний ефект ППРС.

Процес осадження срібла протікав повільно для зразків, приготованих в травнику з низькою концентрацією HF. Були сформовані тільки окремі наночастинки розміром 50-70 нм і розташовані досить рідко на верхній поверхні і стінках пір (рис.2.19б і 2.22б). Це узгоджується з іншими дослідженнями, де ПК був витравлений при низькій концентрації HF (HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1:1:3) і тільки окремі полідисперсні наночастинки Ag, агреговані на його поверхні після осадження срібла. Такі параметри наноструктур срібла не є оптимальними для поліпшення поверхні. Вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання показали, що висока

концентрація HF в травнику призводить до утворення підкладок з більш сильним покращенням поверхні. Рис. 2.21 і 2.24 ясно показують, що при тих же умовах підготовки (щільність струму, час травлення і тривалість осадження срібла) сигнал комбінаційного розсіювання в кілька разів сильніше для зразків, отриманих в травниковому HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 2:1, по порівнянні з тими, які травилися з HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1:2.[3]

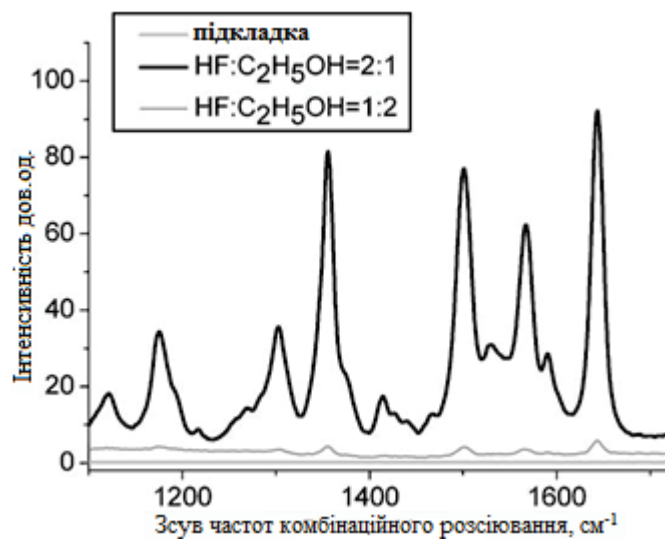


Рис. 2.24. Спектри комбінаційного розсіювання 10<sup>5</sup>М Rh6G на зразках, отриманих осадженням срібла протягом t=10 хв на 2-річному пористому кремнії при різному співвідношенні компонентів травника HF: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1:2 для нижньої кривої і HF: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 2:1 для верхньої кривої. Параметри травлення

$$J=10 \text{ мА/см}^2, t=20 \text{ хв.}$$

Застосування пористого кремнію має великі перспективи в сенсориці за рахунок низької вартості та простої технології.

Метод MACE(metal assisted chemical etching) – травлення в присутності металів[19],[20] поєднує переваги пористої структури з розвиненою поверхнею та нанорозмірного каталізатора .



Найбільш поширена базова структура сенсора з пористим кремнієм є МДН структура.

### 3. Технологічний маршрут виготовлення МДН-транзистора

Таблиця 6.1. Технологічний маршрут виготовлення сенсора перекису водню

№	Найменування операції	Режим, вимоги
1	Формування партії	5 робочих, 1 контрольна
2	Хімічна обробка	Суміш Каро( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ -3:1, $T=100^\circ\text{C}$ , $t=10$ хв), ПАР(перекисно аміачний розчин $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ -1:1:4 $T=75^\circ\text{C}$ $t=10$ хв)
3	Хімічна обробка	
4	ПХО	$\text{CF}_4+\text{O}_2$ , 3 хвилини.
5	Окислення	$1000^\circ\text{C}$ , $\text{HCl}$ , $d_{\text{ox}}=0.65\pm0.05\text{мкм}$
6	Контроль товщини окислу	
7	Нанесення фоторезиста	
8	Фотолітографія (1 шар під дифузію фосфору)	Шар ІСПТ-1-1
9	Прояв фоторезиста	
10	Контроль копії	
11	Травлення окислу	Окисний травник
12	Зняття фоторезиста	Суміш Каро
13	Хімічна обробка	Суміш Каро, ПАР
14	Дифузія фосфора	$950^\circ\text{C}$ $p_s=8-12\text{Ом/}$
15	Зняття ФСС	
16	Хімічна обробка	ПАР
17	Окислення	$1050^\circ\text{C}$ , $d_{\text{ox}}=0.65\pm0.05\text{мкм}$
18	Контроль товщини окисла	
19	Нанесення фоторезиста	
20	Фотолітографія (2 шар, під дифузію бора)	Шар ІСПТ-1-2

21	Прояв фоторезиста	
22	Контроль копії	
23	ПХ зачистка	
24	УФ задублення	120 °C, 20 хв.
25	Контроль копії	
26	Травлення окислу	Окисний травник
27	Зняття фоторезиста	Суміш Каро
28	Хімічна обробка	Суміш Каро, ПАР
29	Дифузія бору 1 ст. (загонка)	950 °C, $p_s=8-15$ Ом/
30	Розкислення БСС	1150 C 60хв
31	Зняття БСС	
32	Хімічна обробка	ПАР
33	Окислення	$d_{ox}=0.5$ T=1150°C, сухе t=15 хв, вологе t=60хв, сухе t=15хв
34	Нанесення фоторезиста	
35	ФЛ-3 відкриття вікон для контактів: стік, витік, підкладка та зняття оксиду з області каналу	Шар ІСПТ-1-3
36	Прояв фоторезиста	
37	Контроль копії	
38	УФ задублення	120 °C, 20 хв.
39	Контроль копії	
40	Травлення окислу	Окисний травник.
41	Зняття фоторезиста	Суміш Каро
42	Хімічна обробка	Суміш Каро, ПАР
45	Нанесення підзатворного діелектрику ( $SiO_2$ d=70 нм електронно-променеве напилення)	U=12кВ I=120mA t=10 хв T=150°C, $SiO_2$
46	Нанесення фоторезиста	
47	ФЛ-4 відкриття вікон для контактів до областей: стік, витік, підкладка	Шар ІСПТ-1-4

48	Прояв фоторезиста	
49	Контроль копії	
50	УФ задублення	120 °С, 20 хв.
51	Контроль копії	
52	Травлення окислу	Окисний травник.
53	Зняття фоторезиста	Суміш Каро
54	Хімічна обробка	Суміш Каро, ПАР
55	Напилення металізації AlV методом магнетронного розпилення	T=150°C PAr=3*10 <sup>-3</sup> мм.рт.мт. U=400В I=4А T=50хв
56	Нанесення фоторезиста	
57	ФЛ-5 формування контактних площадок до областей стік витік підкладка та затвору	Шар ІСПТ-1-5
58	Прояв фоторезиста	
59	Контроль копії	
60	УФ задублення	120 °С, 20 хв.
61	Контроль копії	
62	Травлення AlV	
63	Контроль травлення	
64	Зняття фоторезиста	ДМФ
65	Контроль фотолітографії	
66	Хім. обробка	Чистий ДМФ
67	Скрайбування на чіпи	
68	Розварка виводів до областей: стік, витік, підкладка, затвор	Шинка алюмінієва 2мм на 35мкм установка: ОС.ІММ.3М
69	Формування на тильній стороні вікна для вирощування пористого кремнію	ВК9 клей
70	Травлення сліпого шару	Травник СР4 t=20с

71	Нанесення на вікно краплини розчину наночасток платини	5мклітрів 10мгр на літр платини діаметр часток 40-50 нм
72	Вирощування пористого кремнію методом MACE	$H_2O_2 + HF$ . 20 мкл $t=30$ хв
73	Промивання, сушка	

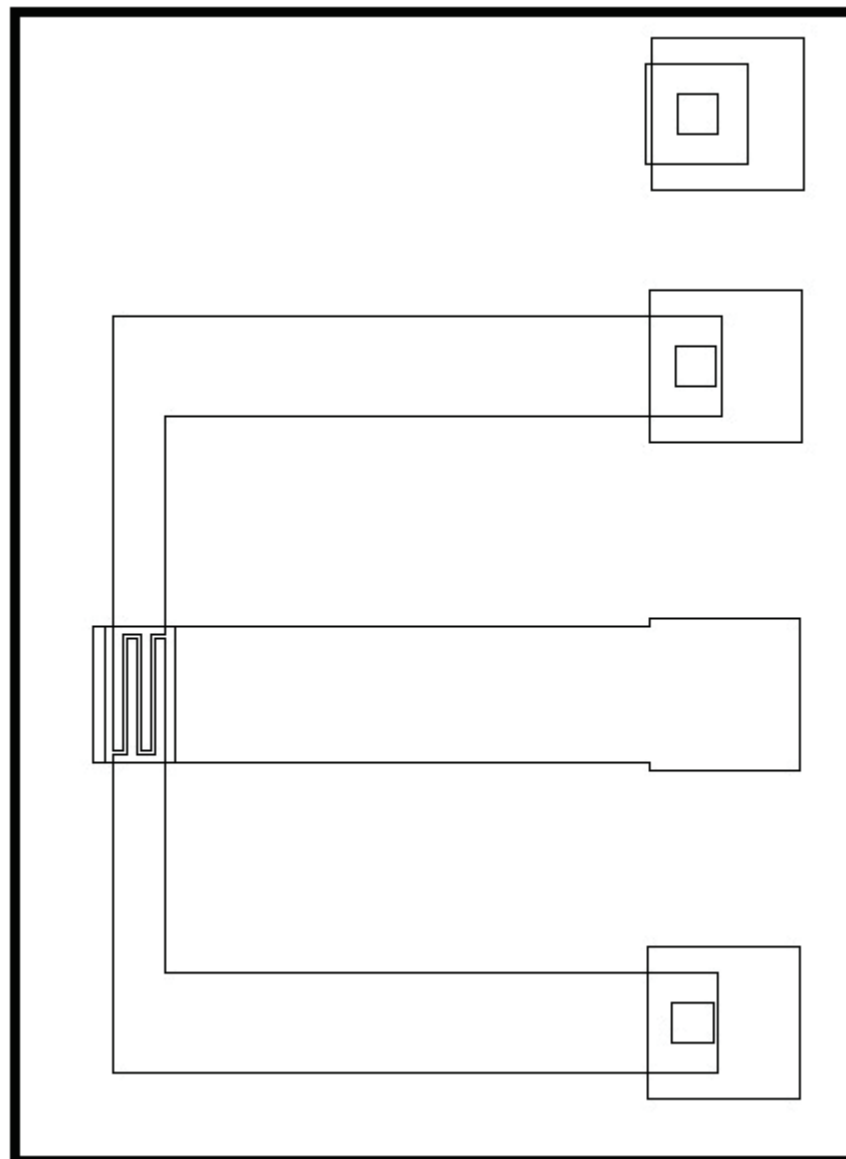


Рис 3.1. ІСПТ-1 Збірне креслення.

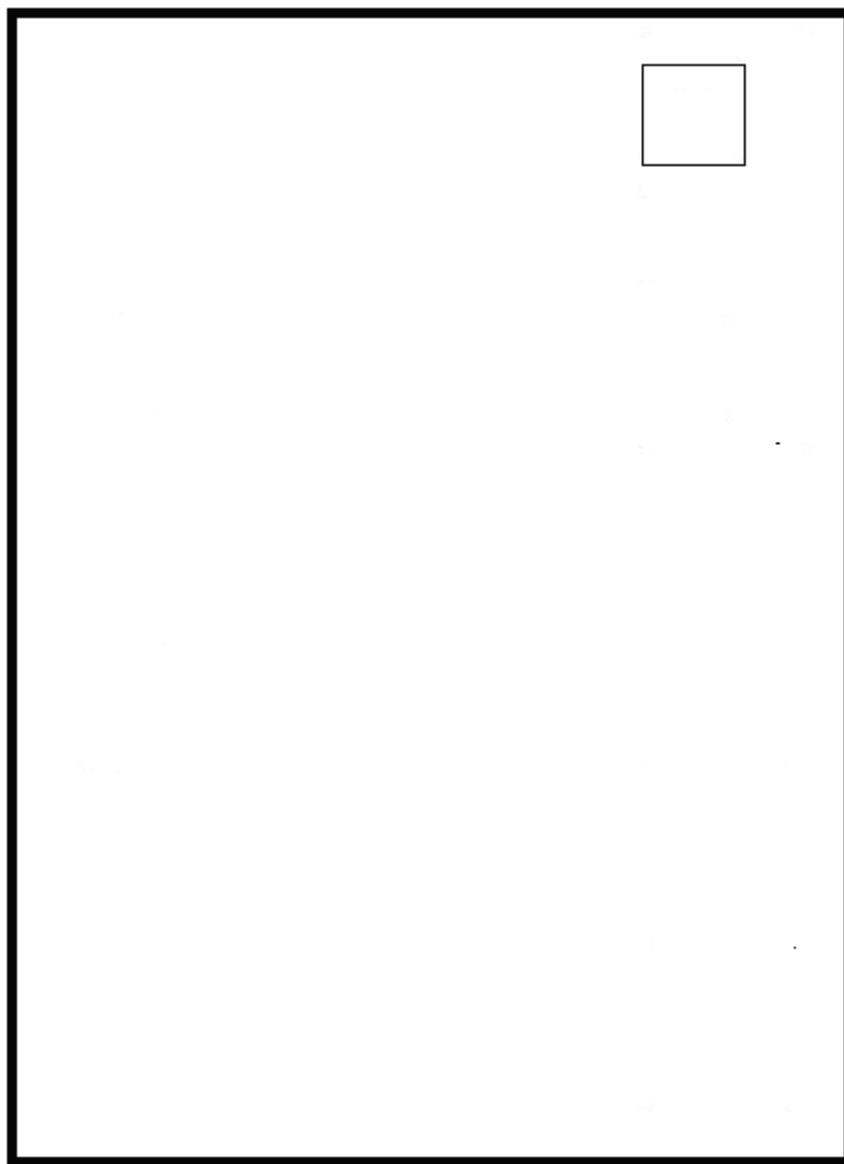


Рис 3.2. ІСПТ-1-1 Фотолітографія (1 шар під дифузію фосфору)

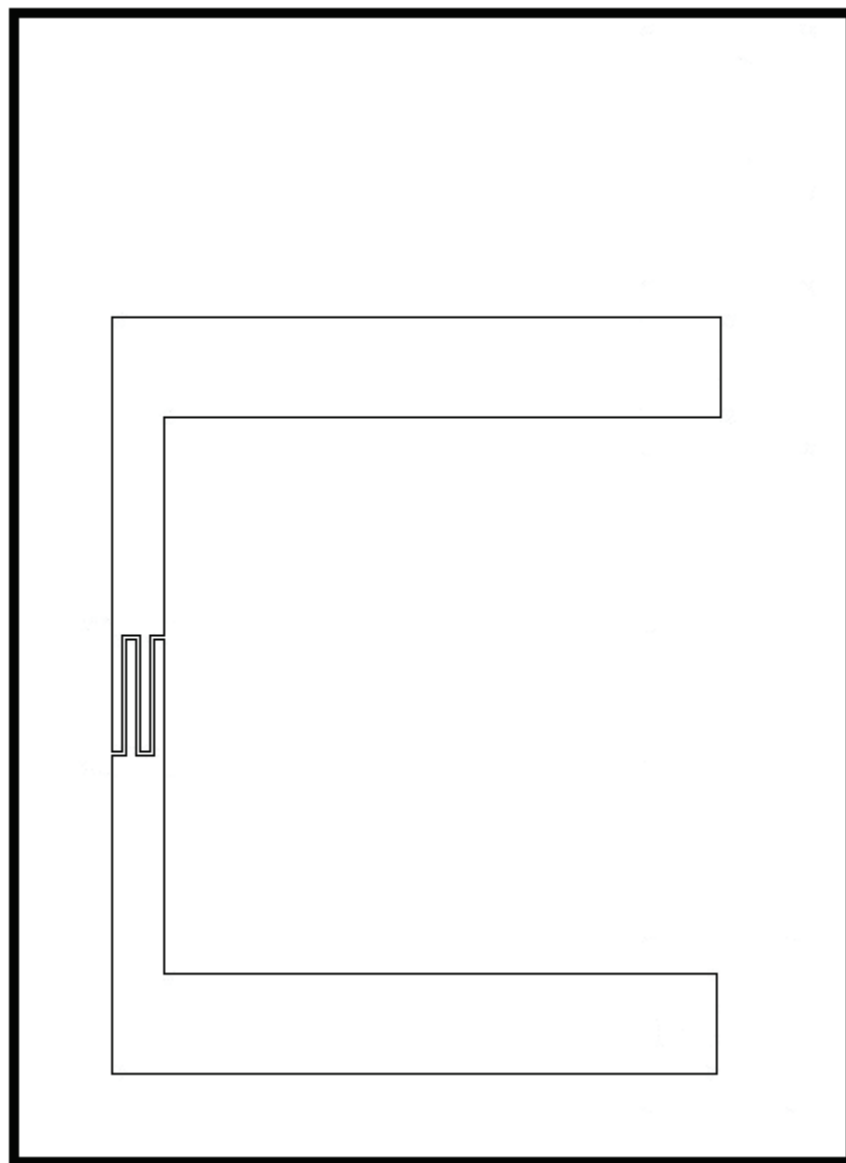


Рис 3.3. ІСПТ-1-2. Фотолітографія під дифузію бора

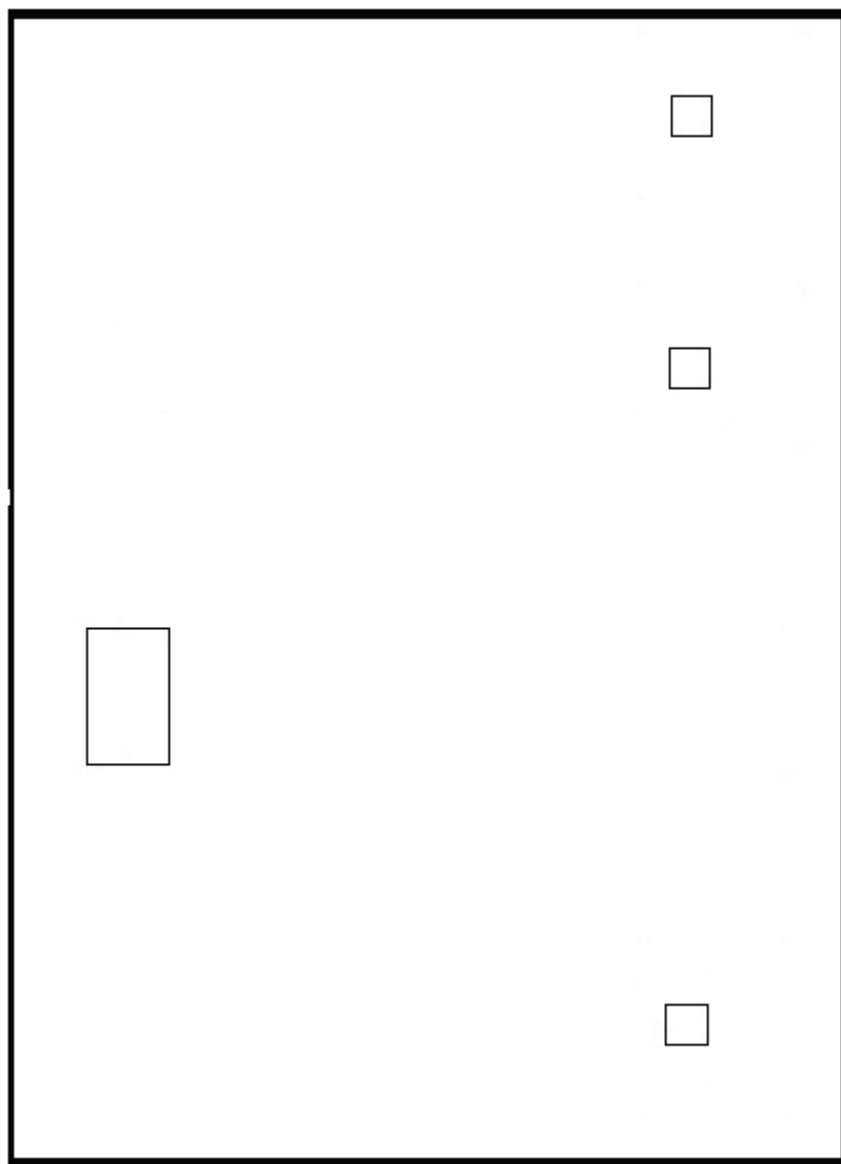


Рис 3.4. ІСПТ-1-3 Відкриття вікон для контактів: стік, витік, підкладка, затвор

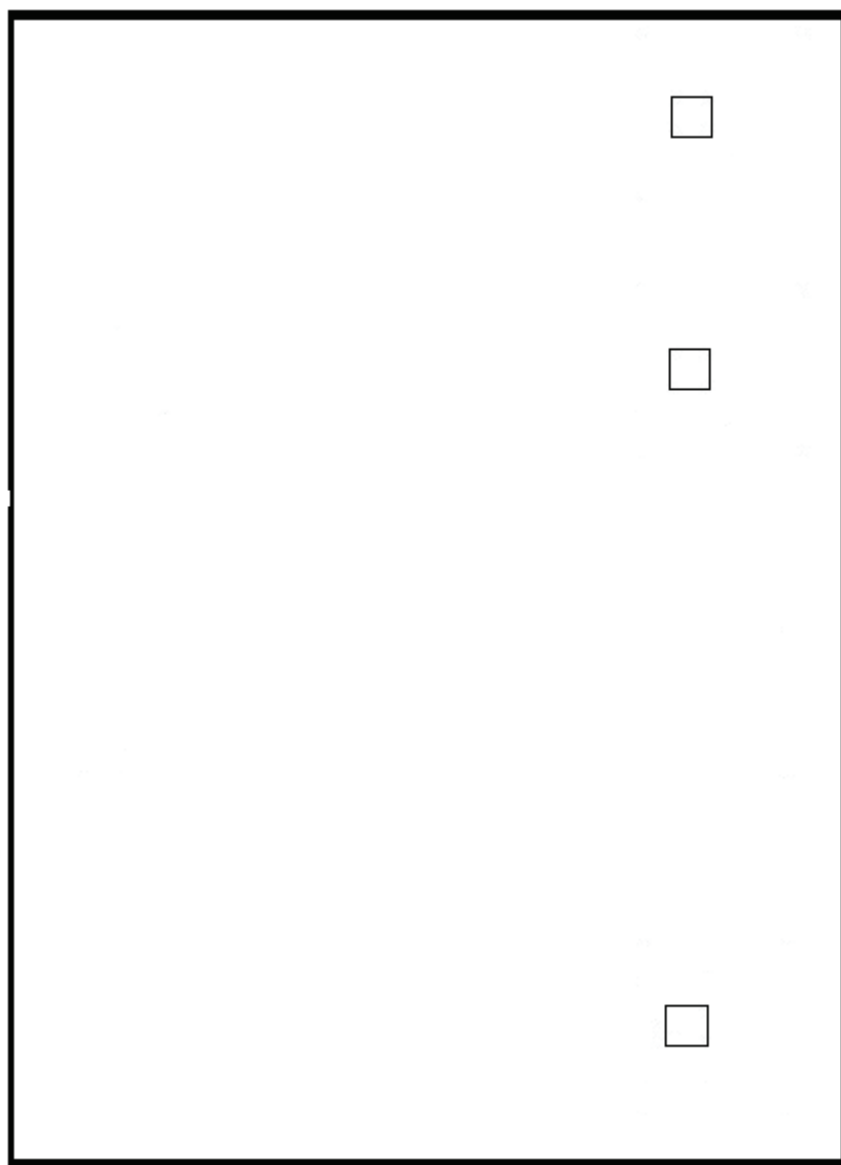


Рис 3.5. ІСПТ-1-4 Відкриття вікон для контактів до областей: стік, витік, підкладка



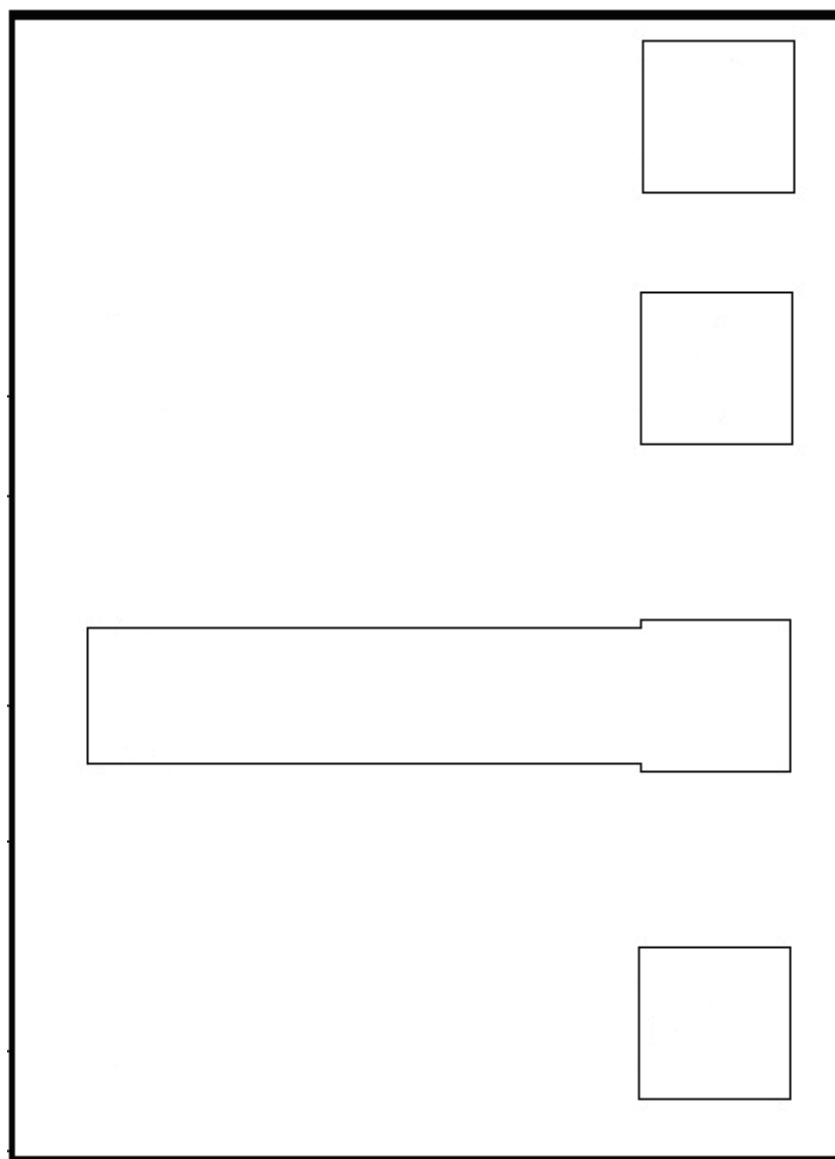


Рис 3.5. ІСПТ-1-5. Формування контактних площадок до областей стік витік підкладка та затвору

## 4. Виготовлення сенсора перекису водню

### 4.1. Пористий кремній та каталізатор

Наночастинки благородних металів широко використовуються в сенсорних структурах. В залежності від типу сенсора ця частинка може діяти як активна структура, так і каталізатор. Найбільш розповсюдженими металами, використовуваними для цієї цілі, є Pt, Ag та Au. Вибір металу визначається речовиною, яка ідентифікується сенсором і тип сенсора. Так як ми зосереджені на знаходженні перекису водню, Ag та Pt були обрані через їх каталітичні властивості та відсутності активності щодо кремнієвої підкладки.

З іншого боку використання пористого кремнію збільшує, активну область поверхні і пористий шар сам по собі може використовуватись як структура детектування сенсору.

В цій роботі використовувалась комбінація двох наноструктур - пористих кремнієвих і металічних наночасток. В якості базового сенсору був обраний MISFET, але на відміну від звичайних сенсорів FET чутлива область була сформована на тильній стороні сенсора.

### 4.2. Підготовка зразка

#### FET структура

Сенсор виготовлений на польовому транзисторі р-каналу типу метал-діелектрик-напівпровідник (MIS) (рис. 4.1). FET був виготовлений на кремнієвих пластинах, легованих фосфором (n-тип), опором 4,5 Ом /  $\square$ , орієнтацією (111), товщиною 450 мкм. В якості підзатворного діелектрика  $\text{SiO}_2$

–CeO<sub>2</sub> ( $d_{\text{SiO}_2}$ =10 нм,  $d_{\text{CeO}_2}$ =50 нм). Діоксид кремнію отримали термічним окисленням, а тонку плівку окислу церію осаджали методом «окислення металевого дзеркала». Омічні контакти з p-Si були виготовлені з Al

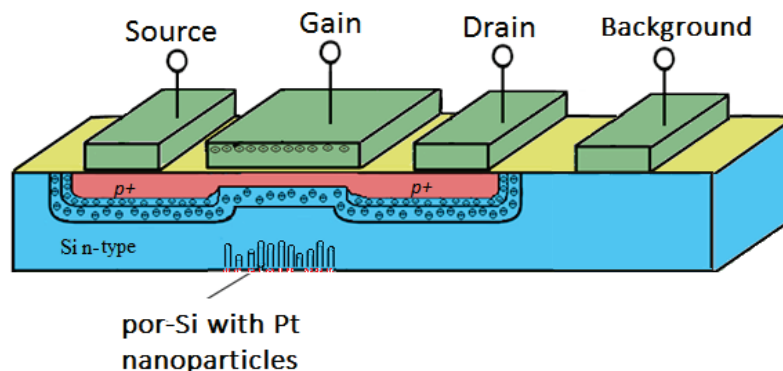


Рис. 4.1. Структура сенсору з наночастками платини.

#### 4.3. Формування металевих наночастинок

Платинові наночастки були отримані шляхом хімічного відновлення іонів  $\text{PtCl}_6^{2-}$  аскорбінової кислоти. В суміші водних розчинів утворюються  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{Pt}}=200$  мг/дм<sup>3</sup>) і  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  ( $5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) протягом 24 годин при 40 °C утворюються квазісферичні частинки з середнім діаметром 26 нм (рис. 4.1). Для наночасток срібла 5,6 мл HF + 42,5 мг AgNO<sub>3</sub> + 44 мл H<sub>2</sub>O.

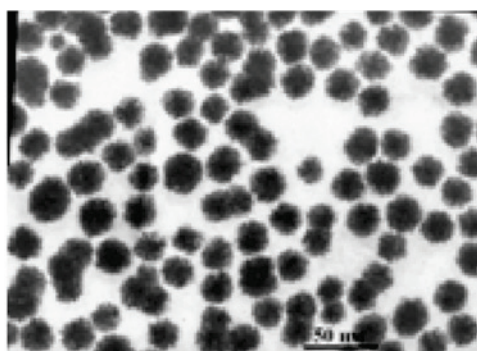


Рисунок 4.2. РЕМ (JEM 2000FXII) зображення наночасток Pt

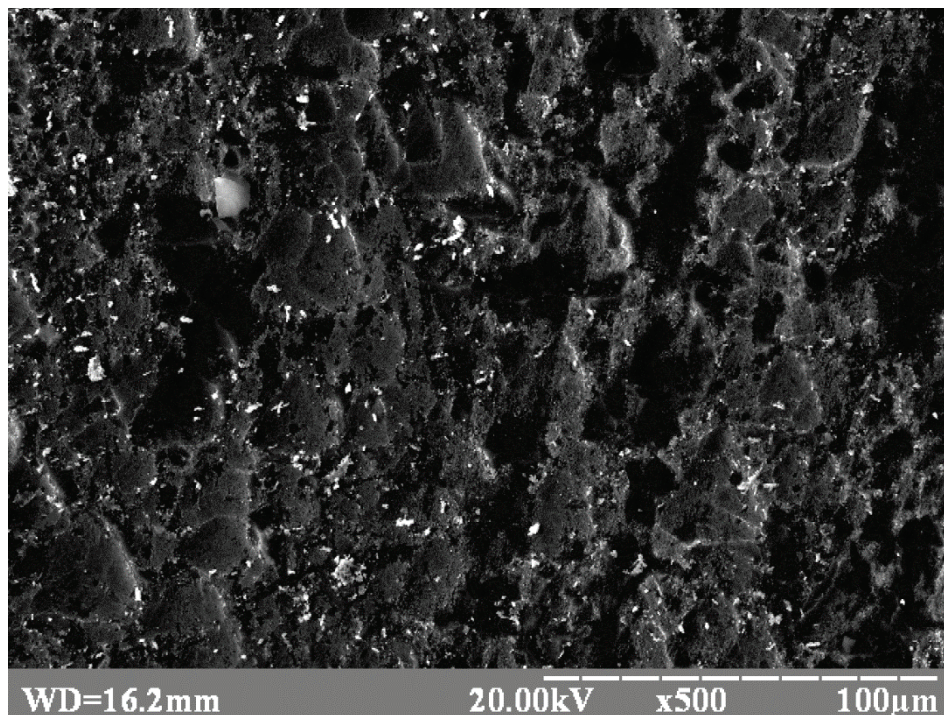


Рисунок 4.3. РЕМ зображення наночасток Ag

#### 4.4. Хімічне травлення з використанням металів

Травлення в присутності металів (ТПМ) [19],[20] складається з двох етапів. На першому етапі металеві наночастинки наносять на поверхню хімічним або фізичним осадженням. Під час другого ці частинки стають каталізаторами хімічної реакції, і під ними утворюються пори. Форма та щільність пор залежать від умов обох стадій. Процес ТПМ зазвичай краще контролюється, ніж звичайне виготовлення пористого кремнію.

На тильній стороні польового транзистора формувалась активна структура пористого кремнію. По-перше, дозована капля розчину наночасток Pt наносилась на поверхню кремнію шляхом нанесення за допомогою спінокоатингу і після цього хімічне травлення за допомогою металу в розчині 5М HF + 0,3М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> проводилося при кімнатній температурі [19]. Таким чином, травлення відбувається під наночастками Pt в напрямку (100). (рис. 4.4,4.5)

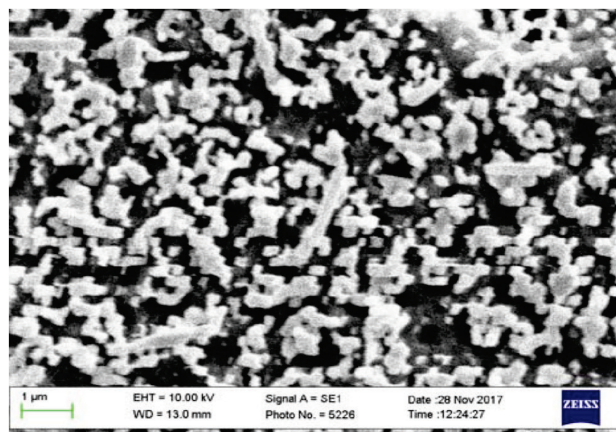


Рис. 4.4. РЕМ зображення поверхні активної області

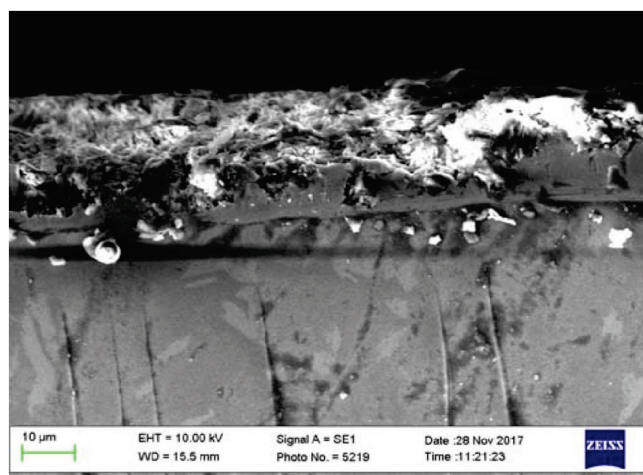


Рис.4.5. РЕМ зображення активної області.

#### 4.5. Результати

В роботі, порівнювались дві структури MISFET пористого кремнію і частинки Pt і MISFET без активної області.

Формування пористого кремнію на тильній стороні призводить до змін заряду підкладки і впливу кривої затвора (рис.4.6), а також кривої стоку витoku (рис.4.7). Струм стоку для FET з активною площею нижче через від'ємний заряд, накопиченого в пористому кремнії, завдяки високій концентрації зв'язуючих з'єднань. Крім того, струм стоку FET з активною зоною здається більш стабільним (рис.4.7).

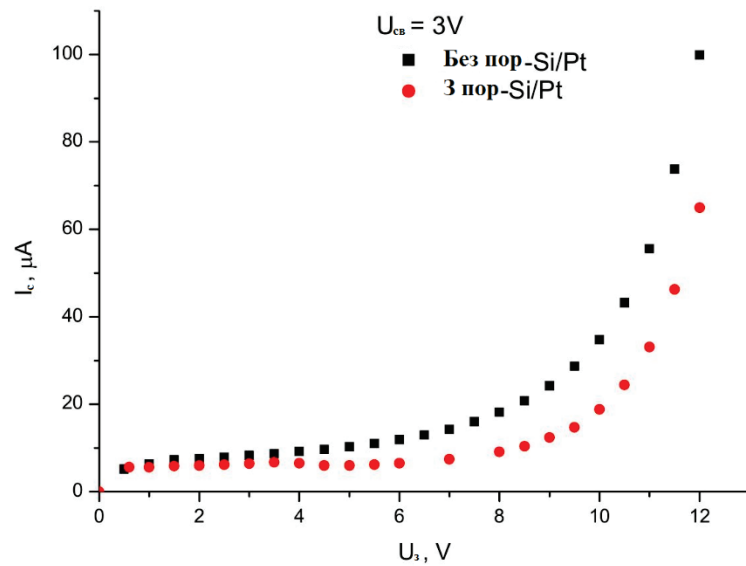


Рис. 4.6. Криві затвор-витік

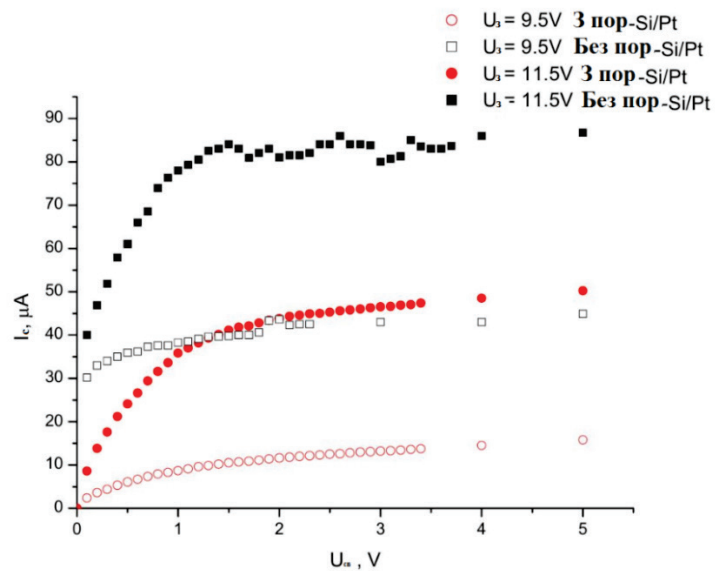


Рисунок 4.7. Криві витік-стік

#### 4.6. Концентраційні залежності

Зразки з пористим кремнієм і платиновими наночастками показують більш стабільну і чітко визначену залежність струму стоку від концентрації перекису водню (рис.4.8.). Оптимальними умовами для вимірів концентрації є  $U_{ds}=3..5 V$ ,  $U_g=12 V$ .



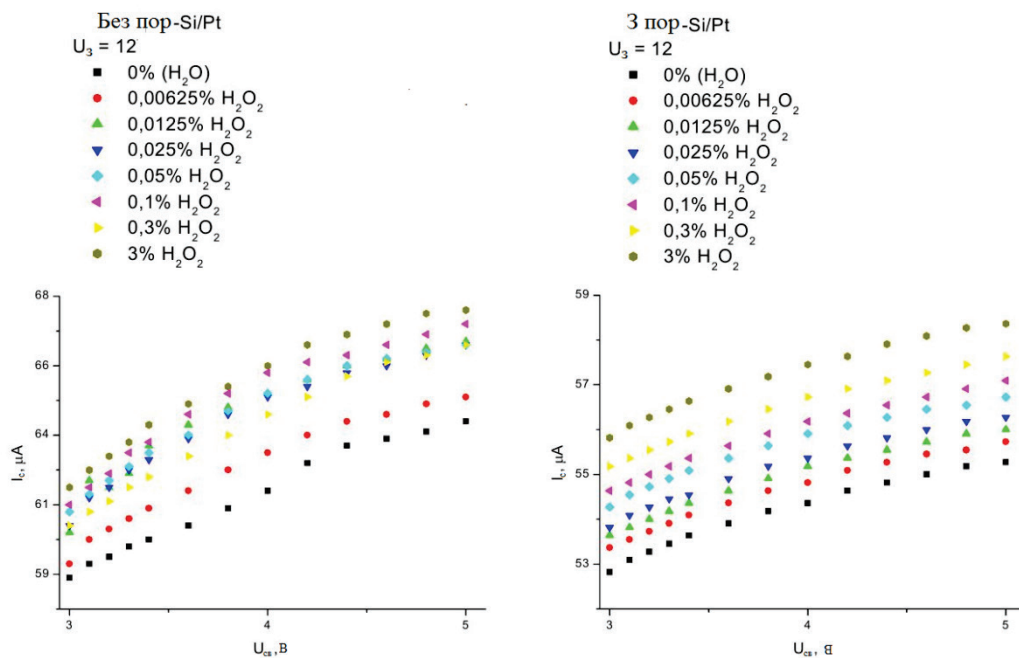


Рис.4.8. Криві витоку-стоку для різних концентрацій  $H_2O_2$ , (а) - MISFET без активної області, (б) - MISFET з активною

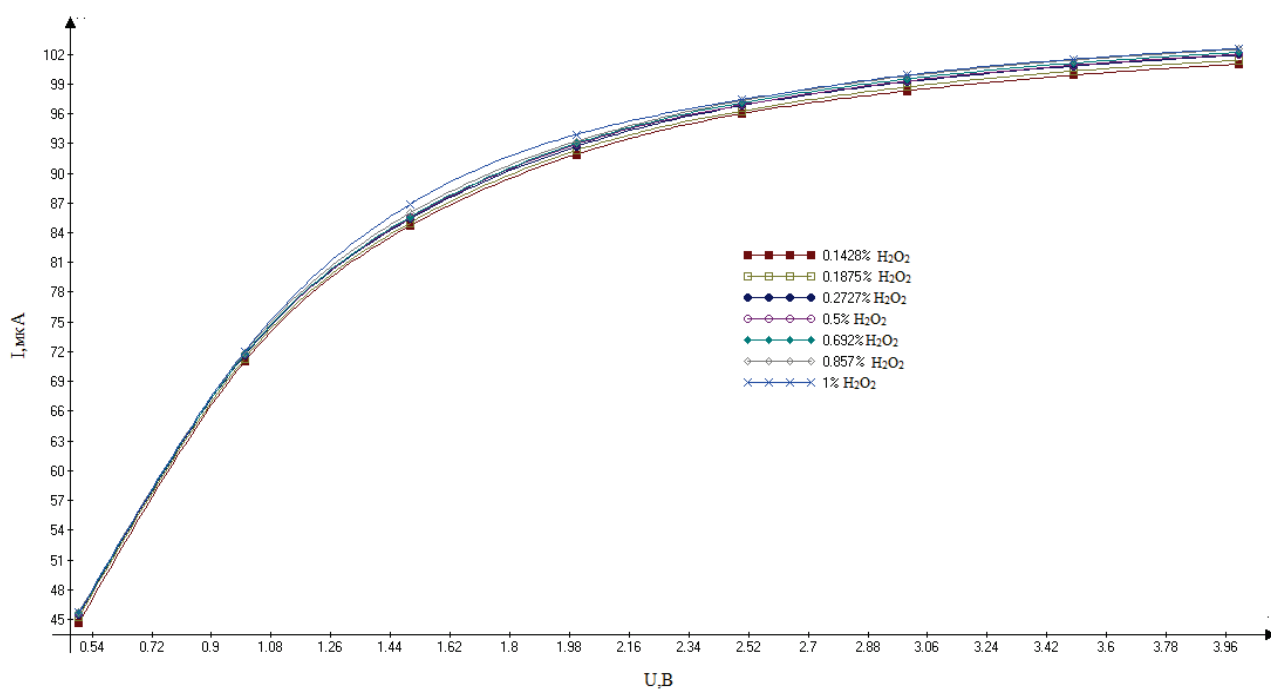


Рис.4.9. Криві витоку-стоку для різних концентрацій  $H_2O_2$ , з модифікованим, наночастками платини, пористим кремнієм. ( $U_{св}=2$  В,  $U_3=13$  В)

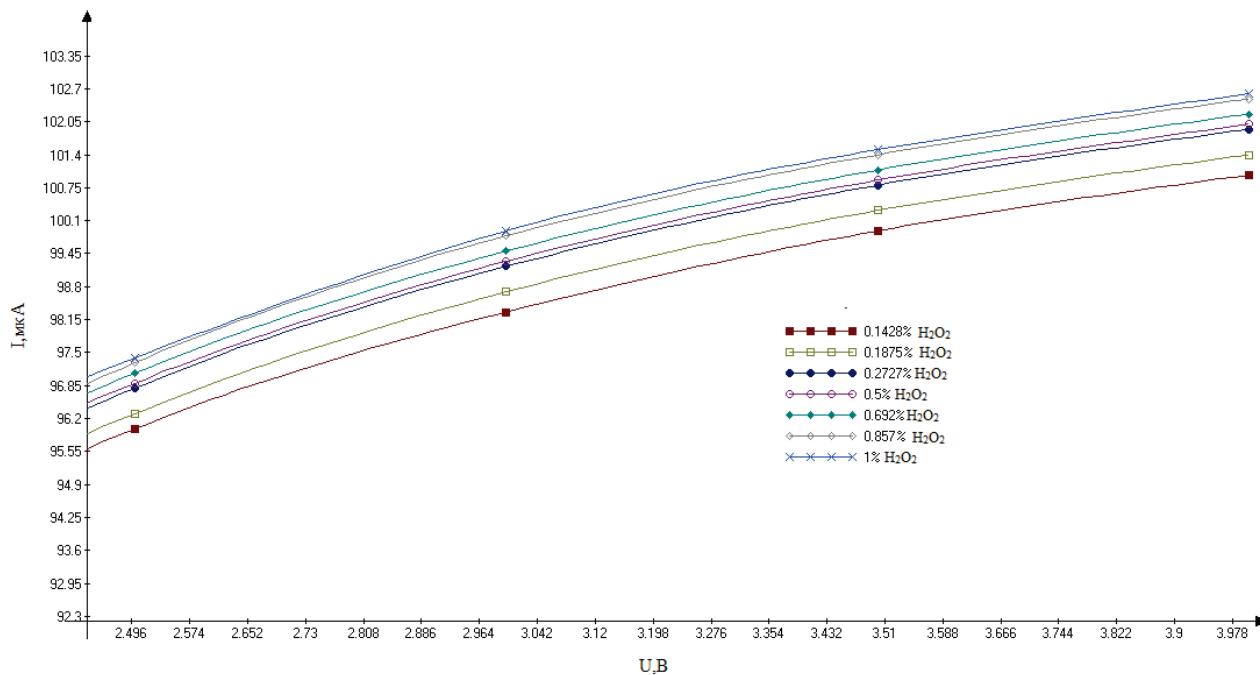


Рис.4.10. Криві витоку-стоку для різних концентрацій  $H_2O_2$ , з модифікованим, наночастками платини, пористим кремнієм. ( $U_{св}=2$  В,  $U_3=13$  В)

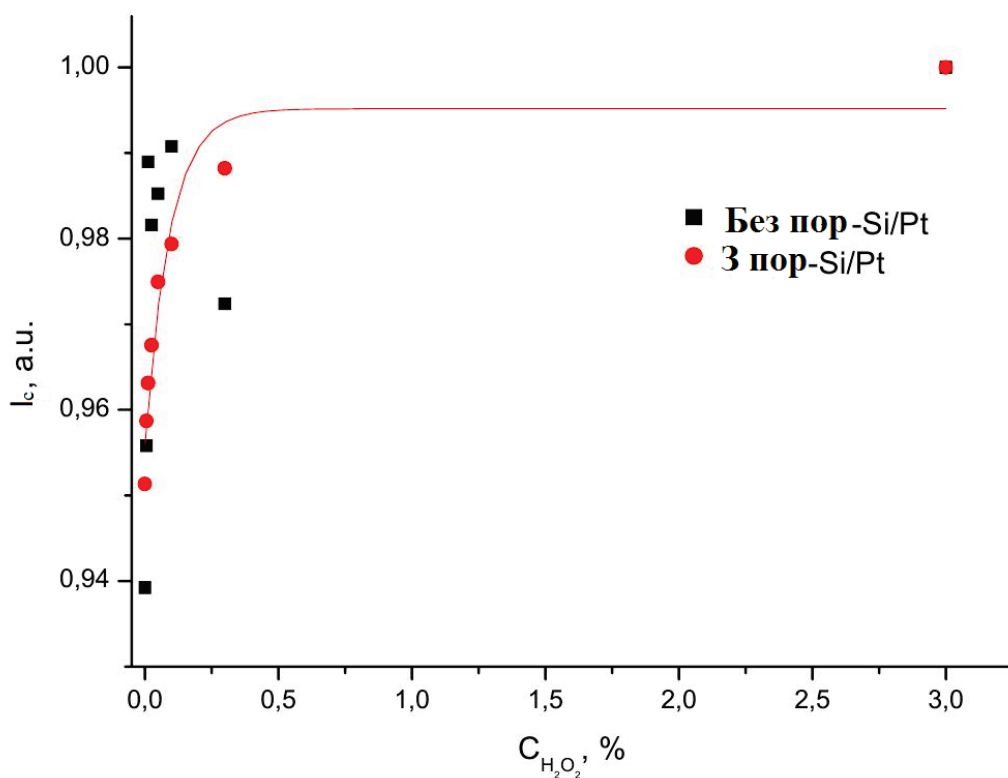


Рис.4.11. Нормалізована залежність струму витоку джерела від концентрації  $H_2O_2$  ( $U_{ds}=4$  В,  $U_g=12$  В)

Залежність струму стоку від концентрації перекису - експоненціальний спад першого порядку (рис.4.11.), очевидно, через насичення робочої зони



продуктами реакції. Це обмеження можна подолати за рахунок збільшення поверхні затвору і чутливості поверхні зони.

В діапазоні концентрацій до 0,3% чутливість складає біля 6 мкА/% для MISFET без активної області та біля 8,3 мкА/% для MISFET з активною площею.

#### 4.7. Температурна залежність

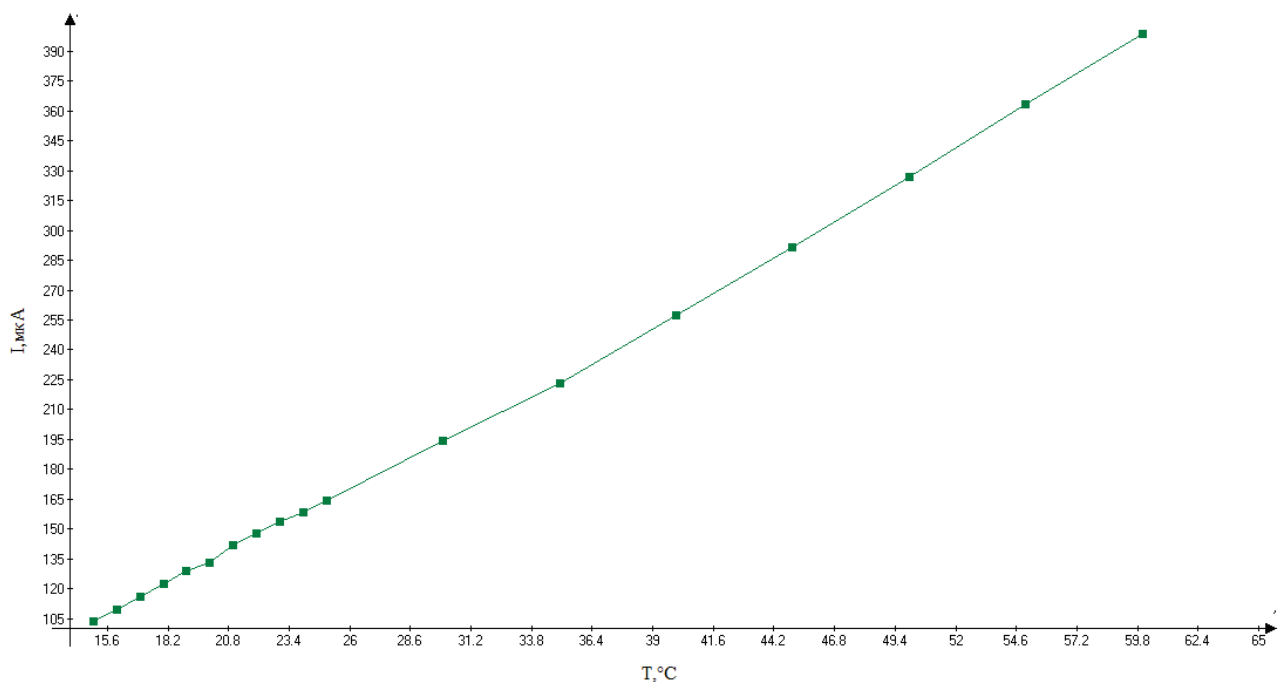


Рис.4.12. Температурна залежність сенсора перекису водню з модифікованим, наночастками платини, пористим кремнієм. ( $U_{\text{св}}=2 \text{ В}$ ,  $U_3=12 \text{ В}$ )

Температурний коефіцієнт струму  $\alpha=7,1466$

#### 4.8. Залежність від освітленості

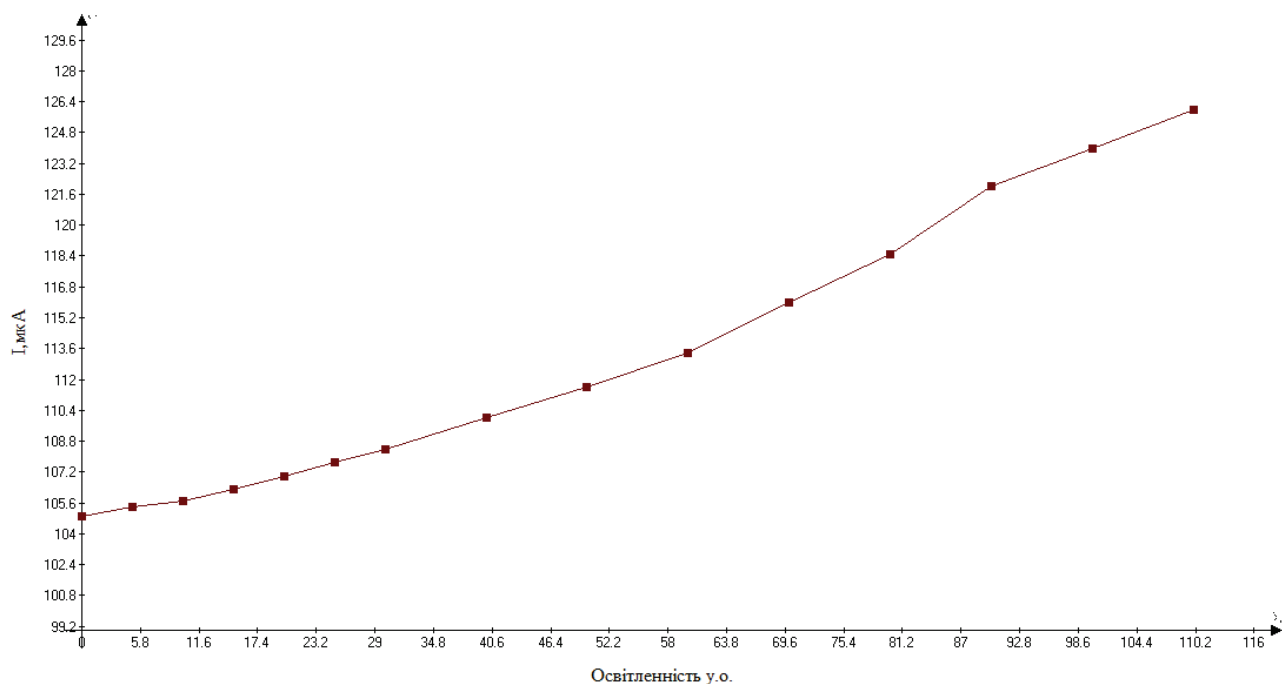


Рис.4.13. Залежність  $I_c$  від освітленості сенсора перекису водню з модифікованим, наночастками платини, пористим кремнієм. ( $U_{cb}=2$  В,  $U_3=12$  В)

Чутливість струму до освітлення  $\alpha=0,255$

Таблиця 4.1. У.о. в люксах і люменах

у.о.	lux	Lum
120	12100,00	0.76956
110	9500,00	0.6042
100	7300,00	0.46428
90	5300,00	0.33708
80	3900,00	0.24804
70	2900,00	0.18444
60	2000,00	0.1272
50	1200,00	0.07632
40	700,00	0.04452
30	458,00	0.029128
20	318,00	0.0202
10	178,00	0.01132

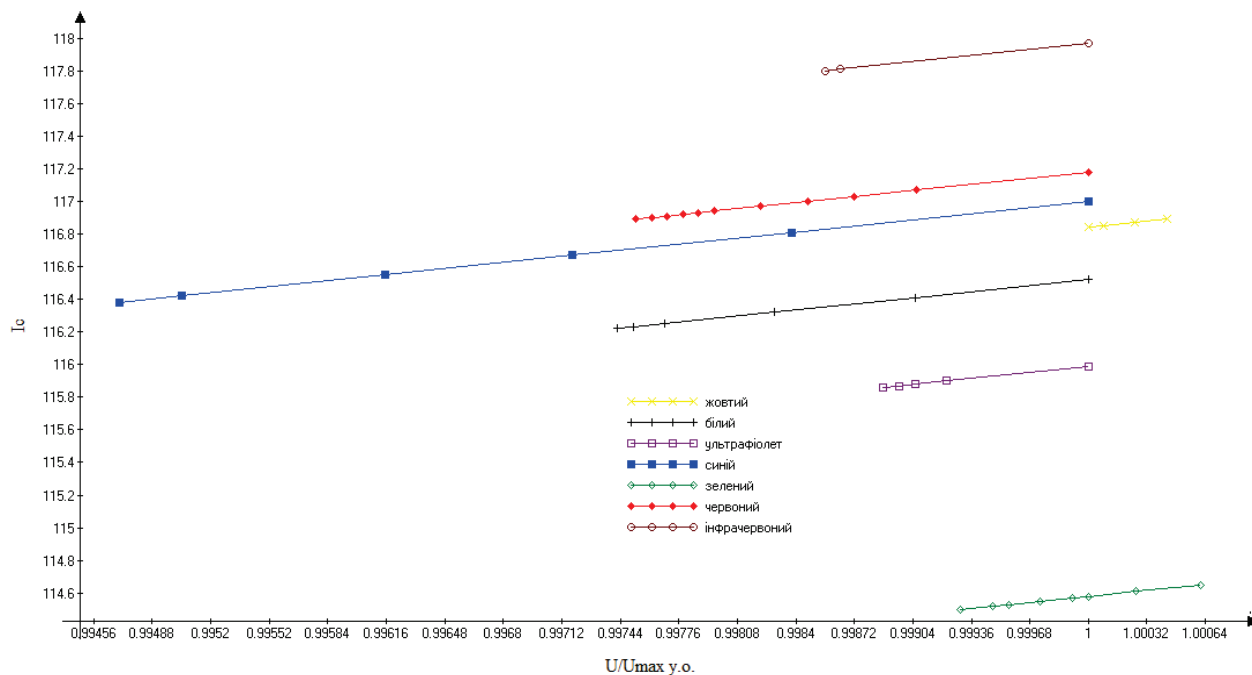


Рис.4.14. Залежність  $I_c$  від напруги на світлодіодах різних кольорів, сенсора перекису водню з модифікованим, наночастками платини, пористим кремнієм.  
( $U_{cb}=3$  В,  $U_3=12$  В)

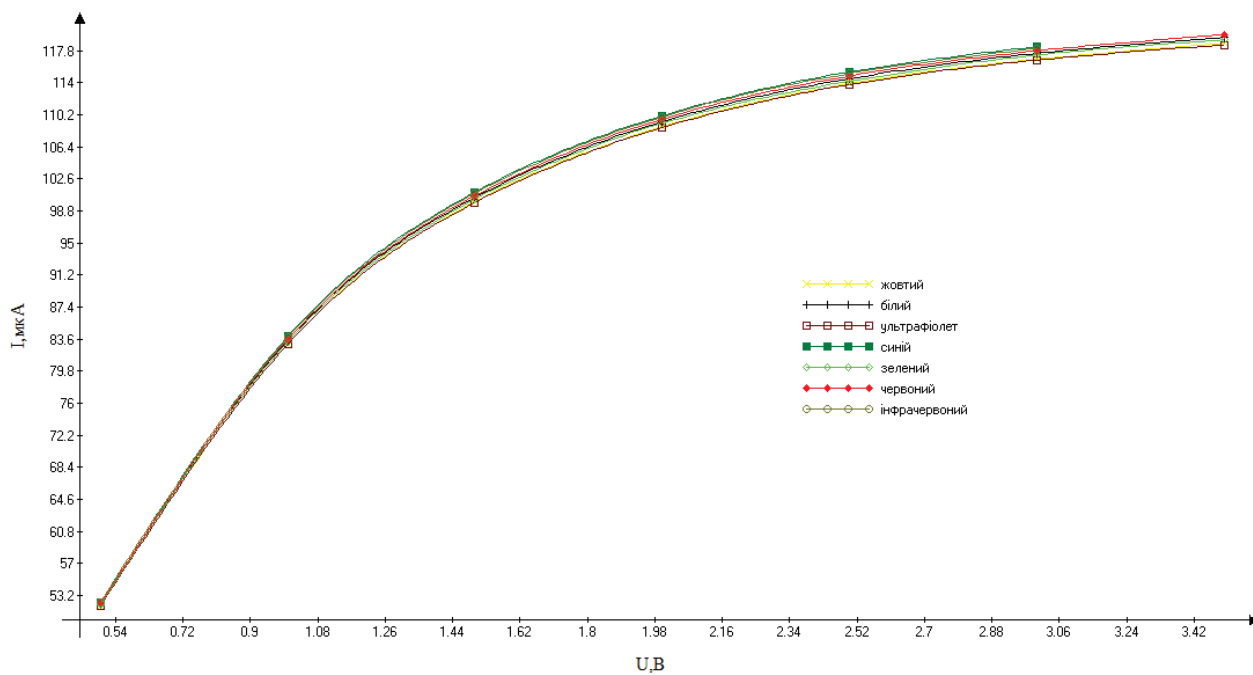


Рис.4.15. Криві стік-витік, при освітленні певними світлодіодами активної області сенсора перекису водню з модифікованим, наночастками платини, пористим кремнієм. ( $U_{cb}=3$  В,  $U_3=12$  В)

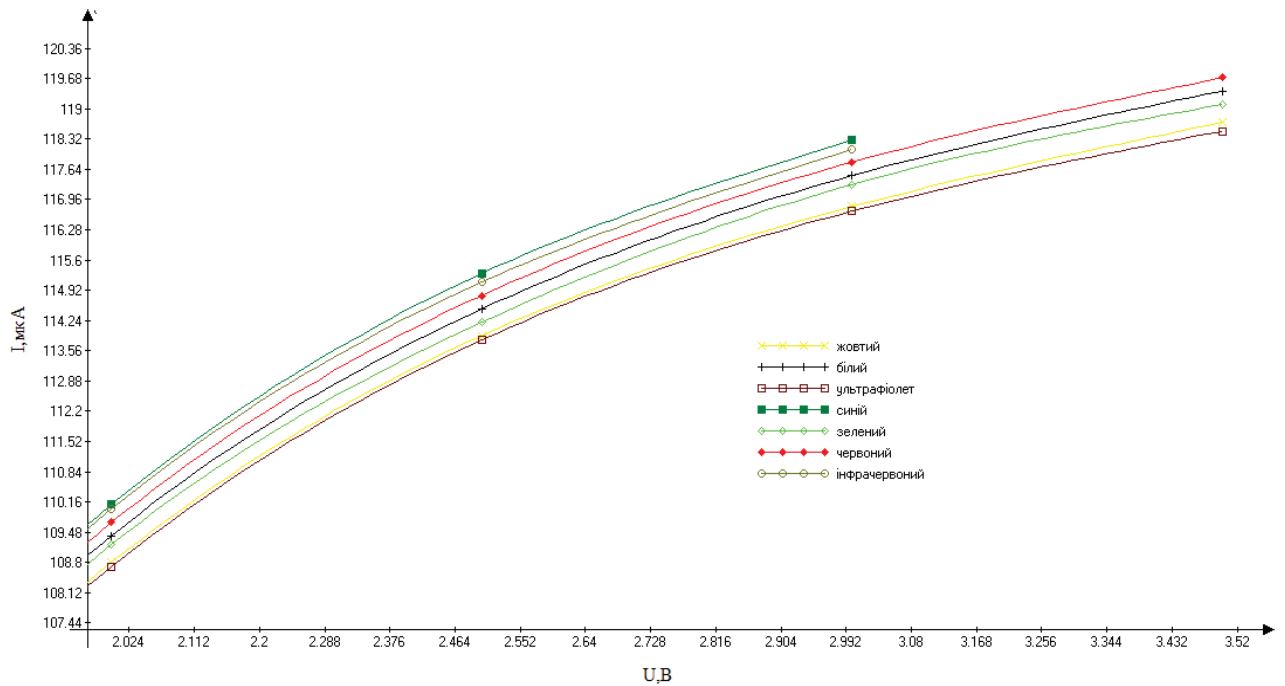


Рис.4.16. Криві стік-витік, при освітленні певними світлодіодами активної області сенсора перекису водню з модифікованим, наночастками платини, пористим кремнієм. ( $U_{\text{св}}=3 \text{ В}$ ,  $U_3=12 \text{ В}$ )

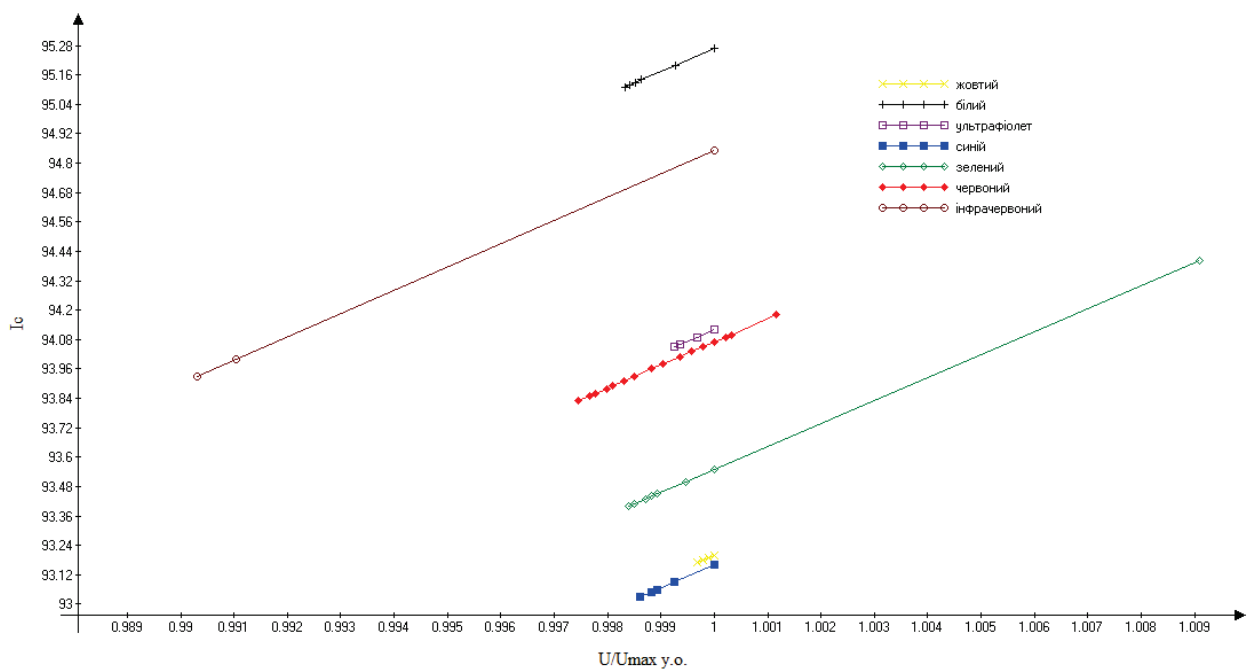


Рис.4.17. Залежність  $I_c$  ,від напруги на світлодіодах різних кольорів, сенсора перекису водню з пористим кремнієм без наночасток платини. ( $U_{\text{св}}=3 \text{ В}$ ,  $U_3=12 \text{ В}$ )

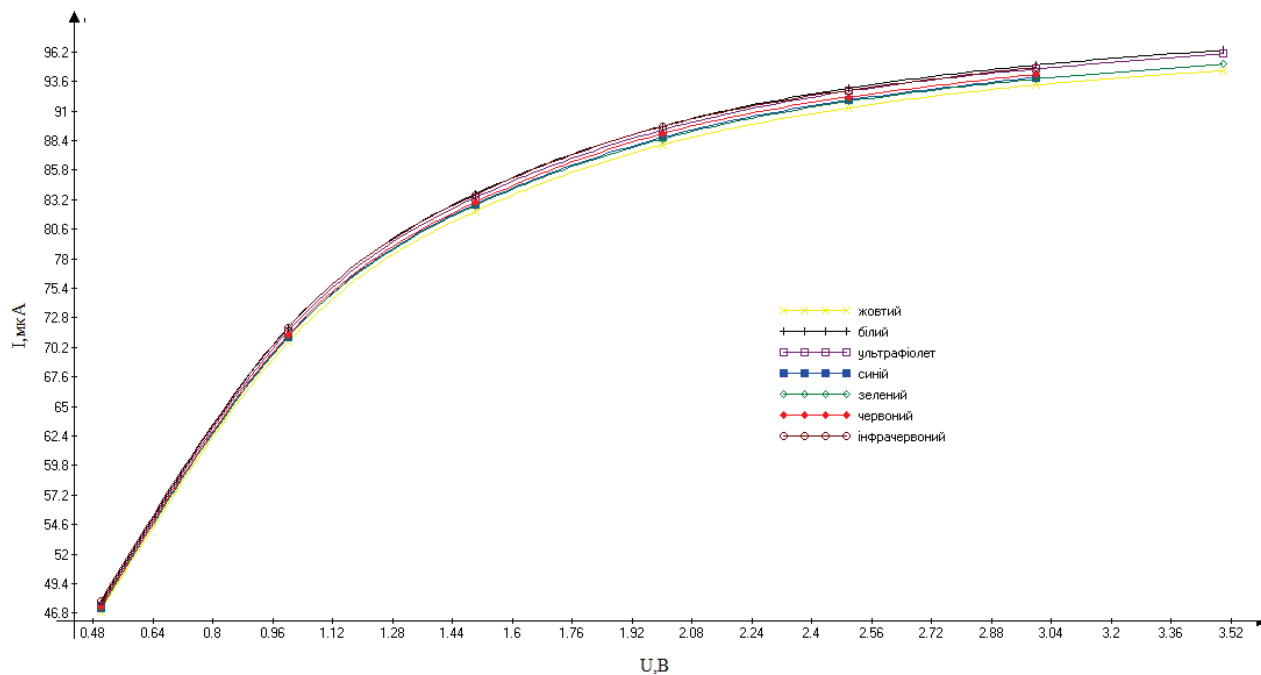


Рис.4.18. Криві стік-витік, при освітленні певними світлодіодами активної області, сенсора перекису водню з пористим кремнієм без наночасток платини.  
( $U_{CB}=3$  В,  $U_3=12$  В)

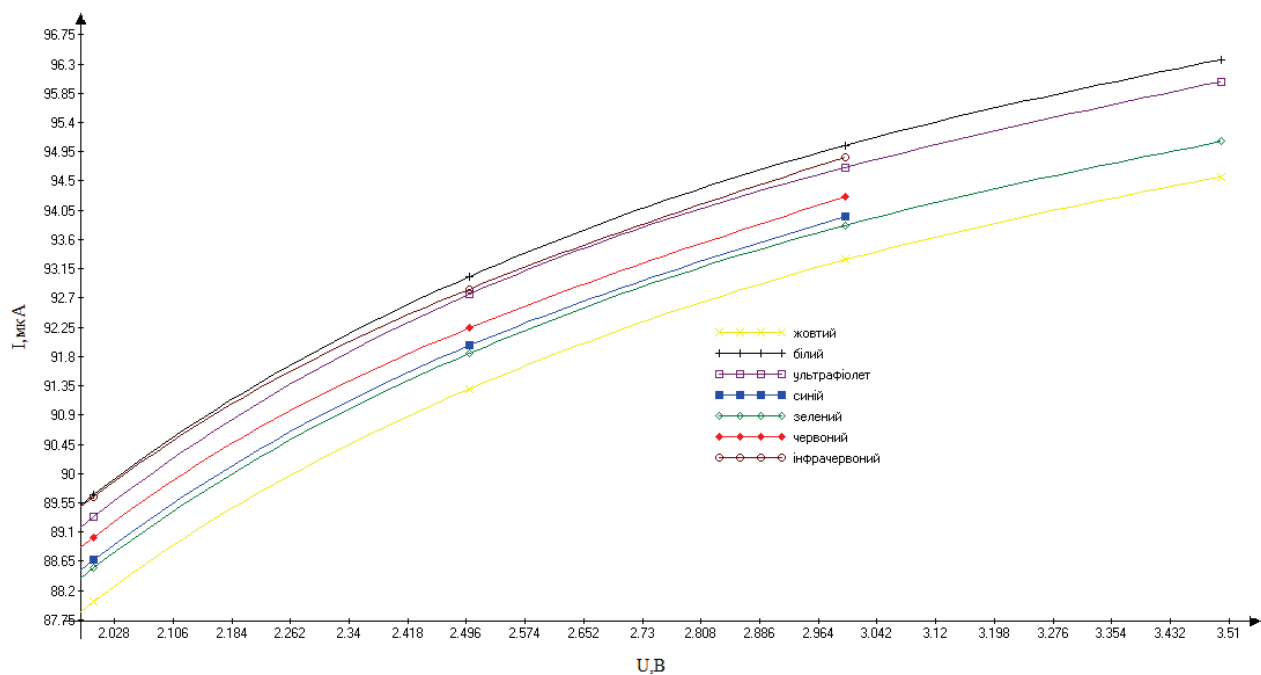


Рис.4.19. Криві стік-витік, при освітленні певними світлодіодами активної області, сенсора перекису водню з пористим кремнієм без наночасток платини.  
( $U_{CB}=3$  В,  $U_3=12$  В)

## 4.9. Часова залежність

Часові залежності струму стоку дозволяють оцінити час відгуку сенсора (рис.4.20). Сенсори каталізатора Pt  $\text{H}_2\text{O}_2$  з металевими наночастками показують більш швидку реакцію (максимальний відгук менше, ніж через 2 хвилини).

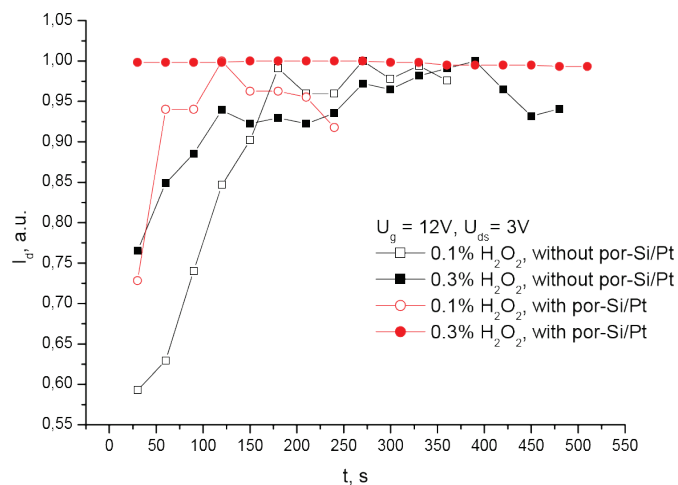


Рис.4.20. Нормалізована залежність струму витoku джерела від часу і концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $U_{ds}=4,3$ ,  $U_g=12\text{ V}$ )

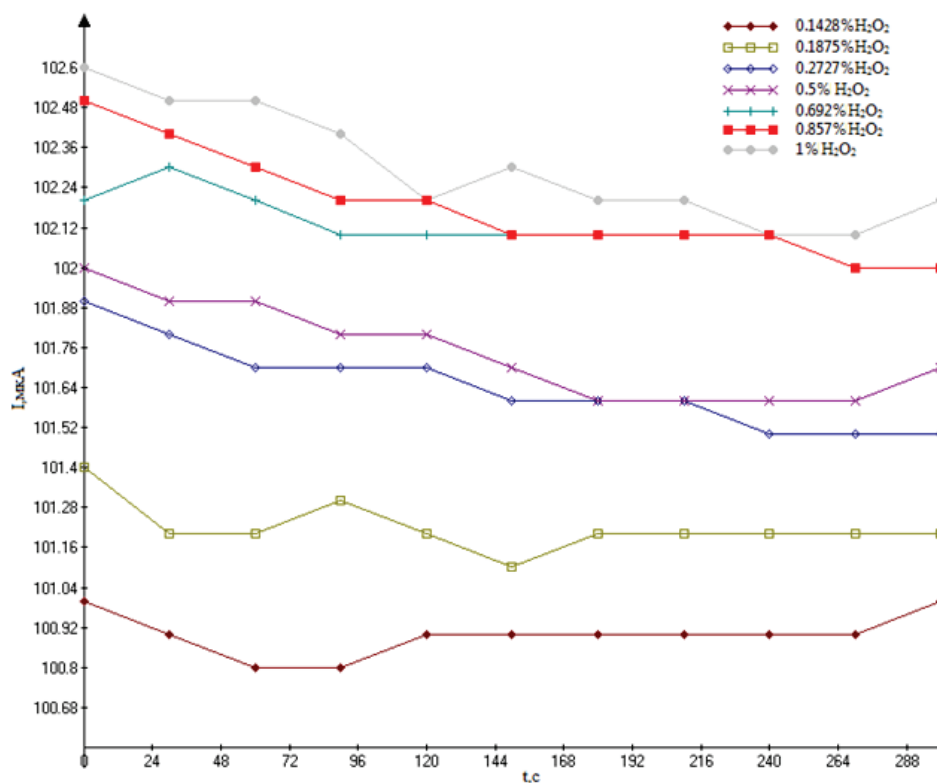


Рис.4.21. Залежність  $I_c$  від часу і концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $U_{cb}=4\text{ V}$ ,  $U_3=13\text{ V}$ )

Використання наночасток пористого кремнію та Pt при дослідженнях FET призводить до підвищення чутливості від 6 до 8 мкА /% і зменшенню вдвічі часу відгуку (від 300 до 120 с для концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ці процеси викликані великою площею поверхні пористого кремнію та властивостями каталізатора Pt. Зменшення струму стоку можна подолати за допомогою підкладки р-типу замість n-типу.

## 5. Розроблення стартап-проекту

Зростання потреби в поліпшенні якості повітря в приміщеннях підвищує ефективність приладів для вимірювання перекису водню ( $H_2O_2$ ), дослідження ринку прозорості.

Наявність обмеженого числа гравців вказує на консолідовану структуру світового ринку вимірювання перекису водню ( $H_2O_2$ ). Провідні учасники, а саме Analytical Technology Inc., Drägerwerk AG Co. і Interscan Corp., активно працюють над удосконаленнями пристроїв вимірювання перекису водню, щоб забезпечити точність їх калібрування і чутливість.

Оскільки ці пристрої потребують частого обслуговування для ефективної роботи, вони також приділяють особливу увагу розширенню своєї мережі післяпродажного обслуговування, щоб підвищити якість обслуговування і задоволеності клієнтів. Надалі ці компанії прагнуть використовувати потенціал в країнах з економікою, що розвивається в Азіатсько-Тихоокеанському регіоні, Латинській Америці та Африці через партнерські відносини з місцевими постачальниками.

Зростання застосування систем знезараження парами перекису водню в стерилізації повітря підвищує попит на вимірювальні прилади перекису водню.

В даний час необхідність підвищення якості повітря в приміщеннях, особливо в офісах, лікарнях, лабораторіях, науково-дослідних центрах і комерційних місцях, привернула увагу ряду організацій по всьому світу. Отже, це, збільшило прийняття систем знезараження парами перекису водню (ППВ) для стерилізації внутрішнього повітря, що значно підвищило попит на пристрої для вимірювання перекису водню.

На додаток до цього ефективність цих пристроїв при визначенні наявності розчиненого перекису водню у питній воді, швидше за все, збільшить їх застосування на очисних спорудах в найближчому майбутньому. Зростаюче



значення обробки відходів промисловості до їх видалення також, за прогнозами, буде сприяти зростанню попиту на ці пристрої в майбутні роки.

З іншого боку, труднощі в проведенні калібрування пристроїв вимірювання перекису водню, робить проектування цих пристроїв складними для виробників. Вони також стикаються з проблемами в отриманні постійної концентрації перекису водню в процесі калібрування, що впливає на точність цих пристроїв. Ринкова рентабельність в значній мірі пошкоджується цими факторами, що може вплинути на її зростання в довгостроковій перспективі.

За оцінками Transparency Market Research глобальний ринок вимірювання перекису водню, буде розширюватися при рості в 5,70% в період між 2016 і 2024 роками. Протягом цього періоду ймовірність використання пристроїв вимірювання перекису водню, за прогнозами, зросте з 81,4 млн. дол. США в 2015 році до 133,3 млн. дол. США до кінця прогнозованого періоду. Що стосується обсягу виробництва, то до 2024 року загальна кількість вироблених одиниць, ймовірно, торкнеться 137,64 тис. одиниць.

Серед усіх типів вимірювальних пристроїв для перекису водню в 2015 році спостерігався максимальний попит на сенсори  $H_2O_2$ .

Регіонально, Азіатсько-Тихоокеанський регіон, Європа, Латинська Америка, Близький Схід та Африка і Північна Америка - регіональні сегменти ринку вимірювання перекису водню. У Європі є добре розвинена інфраструктура охорони здоров'я. Більшість найбільш відомих гравців на ринку вимірювання  $H_2O_2$  також розташовані в цьому регіоні, завдяки чому Європа стала найбільшим ринком для сенсорів перекису водню.

В даний час Європа лідирує на світовому ринку вимірювання перекису водню і, як очікується, залишиться домінуючою протягом всього прогнозного періоду. З точки зору застосування, сектор охорони здоров'я став найбагатшою областю застосування пристроїв вимірювання перекису водню. Аналітики очікують, що ця тенденція залишиться в найближчі роки.

Ринок вимірювання перекису водню набирає обертів у зв'язку зі зростанням попиту з боку охорони здоров'я та фармацевтичної промисловості

Ринок вимірювання перекису водню сегментований наступним чином

За типом продукту: сенсор  $\text{H}_2\text{O}_2$ , детектори  $\text{H}_2\text{O}_2$ , передавачі.

За застосуванням: фармацевтика, хімія, охорона здоров'я, їжа та напої, лабораторії, тваринництво, системи вентиляції та кондиціонування.

За регіоном: Північна Америка, Європа, Азіатсько-Тихоокеанський регіон, Близький Схід та Африка, Латинська Америка

Таблиця 5.1. Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Пропонується швидко і точно вимірювання вмісту перекису водню	1. Дезинфекція води, повітря	Моніторинг оптимальної концентрації $\text{H}_2\text{O}_2$
	2. Медицина	Контроль концентрації $\text{H}_2\text{O}_2$ в медичних засобах
	3. Їжа та напої	Контроль вмісту $\text{H}_2\text{O}_2$ в їжі як антиоксиданту

Таблиця 5.2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Конкурент 1	Конкурент 2	Конкурент 3			
1.	Економічні	25 у.о.	364 у.о.	35 у.о.	1500 у.о.			
2.	Призначення	Експрес-вимірювання вмісту перекису водню	Вимірювання вмісту перекису водню	Вимірювання вмісту перекису водню	Вимірювання вмісту перекису водню			
3.	Технологічні	Напрацьована технологія виготовлення, автоматичне калібрування	Час відгуку до 60 секунд	Необхідно контролювати додаткові параметри	Немає необхідності в корегуванні параметрів			

Конкурент 1: Люмінесцентний сенсор перекису водню на основі напівпровідникових плівок

Конкурент 2: Membrapor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CB-100

Конкурент 3: Амперометричний сенсор закритого типу Etatron SONDA HP

Таблиця 5.3. Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
	Технологічність та надійність	За допомогою планарної технології	Наявні	Доступні
		Проста керуюча система, дисплей	Наявні	Доступні
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: використовуватиметься планарна технологія				

## Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 5.4. Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	4
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	8600
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Реєстрація компанії, торгової марки,
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Немає
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	350%

Наразі ринок привабливий для входження

Таблиця 5.5. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
	Контроль вмісту перекису водню	Компанії з дезинфекції води, кондиціонування і очищення повітря в офісах, лікарнях.	Наявність гарантії, післяпродажного обслуговування.	Надійність, швидкість. Післяпродажний сервіс

Таблиця 5.6. Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
	Технологічне обладнання	Для виготовлення пристроїв необхідне дороге обладнання	Замовлення на спеціальній фабриці, або пошук інвесторів
	Кваліфікований персонал	Для якісного товару потрібен кваліфікований персонал, який дотримається усіх вимог виробництва	Якісний відбір працівників, випробувальний термін

Таблиця 5.7. Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
	Попит	Якщо існує стійкий попит, отже необхідно вводити інновації задля утримання позицій.	Реклама, презентація на виставках, форумах.
	Конкуренція	Оптимізація виробництва, що допоможе знизити вартість продукту і ціну. Нова функціональна розробка.	Можливе ускладнення структури пристрою.

Таблиця 5.8. Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1.Олігополія	Є лише декілька фірм які займаються виробництвом сенсорів перекису водню	Створення кращого продукту порівняно з конкурентним.
2. Міжнародне	Офіси фірм розташовані у різних країнах	Налагодження доставки товару в різні країни
3. За галузевою ознакою - міжгалузева	Економічна конкуренція між різними компаніями які працюють в різних галузях та конкурують в них, оптимізуючи товар під різні цілі, умови.	Спостереження за новими перспективними напрямками використання товару
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-родова	Конкуренція між різними товарами, але які виконують схожі функції	Підвищувати якість товару. Можливе створення універсального продукту для використання в декількох галузях.
5. За характером конкурентних переваг - цінова	Цінова перевага передбачає продаж товару за ціну нижче ніж у конкурентів	Продаж товару з низькою ціною
6. За інтенсивністю - марочна	Конкуренція носить марочний характер.	Реклама, створення бренду



Таблиця 5.9. Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товаризамінники
Складові аналізу	“Analytical Technology Inc.”, “Dragerwerk AG Co.” “Interscan Corp.”	Немає	Продаж здійснюється через посередників	Вимоги до надійності та якості	Таких немає
Висновки:	Висока інтенсивність так як для виробництва такого продукту треба багато напрацювань і кваліфіковані науковці, тож не кожна фірма може розробити такой продукт	Немає	Не диктують	Ціна на товар має бути обґрунтованою. Якість.	Немає обмежень

Для конкурентоспроможності на ринку необхідні висококваліфіковані спеціалісти для розробки програм і проектування сенсора.

Таблиця 5.10. Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
	Якість з точки зору оптимальних показників надійності	Продукт має визначати точний вміст перекису водню при різних зовнішніх чинниках.
	Задоволення потреб користувача	Прилад зі зручним інтерфейсом
	Наявність наукових ресурсів	Мають бути висококваліфіковані спеціалісти для проектування та розрахунків
	Економічний	Завдяки низькій ціні підвищити попит на товар.

Таблиця 5.11. Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1	Економічний	20	+						
2	Наявність наукових ресурсів	18					+		
3	Задоволення потреб користувача	17			+				
4	Якість з точки зору оптимальних показників надійності	15			+				

Таблиця 5.12. SWOT- аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: низька ціна товару порівняно з конкурентами	Слабкі сторони: запуск виробництва
Можливості: за рахунок реклами та низької ціни формувати попит, оптимізація виробництва товару, покращення якості.	Загрози: нестача кваліфікованого персоналу, компаній з повною лінією виробництва

Таблиця 5.13. Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1	Вивчення поведінки споживачів, розробка програмного забезпечення, пошук наукових ресурсів, реклама.	70%	1.5 роки
2	Вивчення поведінки споживачів, пошук наукових ресурсів, пошук інвесторів, творення і тестування програмного забезпечення	90%	6 місяців

Оптимальна альтернатива №2.

## Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 5.14. Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1	Приватні компанії	Готові	Середній	Середня	Середня
2	Державні підприємства	Не готові	Високий	Середня	Середня
Які цільові групи обрано: №1					

Таблиця 5.15. Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції від- повідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку*
	1	При великому попиті на товар можливо знижити витрати на одиницю товару	Витрати на виробництво товару	Стратегія лідерства на низьких цінах на продукт
	2	Можливість надання товару, з точки зору споживача, відмінних властивостей так, що товар стає відмінним від інших товарів конкурентів	Формування попиту за рахунок зручного інтерфейсу, інших функцій, надійності та якості товару.	Стратегія диференціації

Обрано стратегію лідерства на витратах.

Таблиця 5.16. Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки*
	Ні	Забирати існуючих споживачів	Точність, швидкість	Наслідування лідера

Таблиця 5.17. Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартаппроекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключо- вих)
	Сенсор вимірювання вмісту перекису водню з автоматичним калібруванням, дисплей	Лідерства на витратах	Низька ціна, простота в керуванні, компактність.	Оптимальна ціна/якість, надійність, співробітництво.

Таблиця 5.18. Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
	Просте керування, сприйняття	Швидкість, точність	Налагоджене масове виробництво, надійність

Таблиця 5.19. Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за заду-мом	Сенсор перекису водню на основі МДН-транзистора з пористим кремнієм		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх /Тл/Е/Ор
	1. Низька ціна 25 у.о. 2. Зручна система в керуванні та налаштуванні 3. Висока точність і швидкість вимірів		
	Марка: KPI Igor Sikorsky LTD + Sensor H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> V1		
III. Товар із підкріпленням	До продажу: гарантія		
	Після продажу: доставка, монтаж, обслуговування		
Товар буде захищено від копіювання: реєстрація патенту			

Таблиця 5.20. Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товарозамінник и	Рівень цін на товарианалог и	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
	Немає	35-1500 у.о.	20000 у.о. і вище	25-250 у.о.

Таблиця 5.21. Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових кліє- нтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Замовлення товару через посередників, або на сайті	Встановлення контакту, зберігання, сортування,	Канал першого рівня	Посередник збуває продукцію споживачам



Таблиця 5.22. Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
	Використання товару для вимірювання вмісту перекису водню	Онлайн, опосередковано	Низька ціна, надійність	Демонстрація функціоналу, звертати увагу на якість, надійність, гарантію	Засноване на відмінності нашого товару і товара конкурентів

### Висновки

Є можливість ринкової комерціалізації проекту так як існує значний попит на сенсори перекису водню, спостерігається розширення ринку, рентабельність роботи на ринку оскільки в даний час ціни на такі сенсори дуже високі.

Висока конкуренція існує в розвинутих країнах у водоочисних компаніях, підприємствах з очищення повітря в офісах та лікарнях, однак в країнах СНД де є перспектива в розвитку в цих галузях ця ніша ще не зайнята.

## Висновки

Вимірювання концентрації перекису водню є актуальним питанням в біосенсориці, сфері очистки води та повітря.

На основі розглянутих методів вимірювань концентрації перекису водню та сенсорів перекису водню, в роботі було запропоновано нову структуру сенсора перекису водню на МДН-транзисторі з чутливою областю з тильного боку. Складено технологічний маршрут з детальним описом виготовлення сенсору перекису водню.

В ході вимірювань електричних характеристик було показано, що при зміні концентрації перекису водню змінюється струм стоку з чутливістю 6-8 мкА/%.

Оскільки при вимірюваннях була відзначена чутливість сенсора перекису водню до освітленості та температури, рекомендовано використання вбудованного сенсору температури.

## Список використаної літератури

1. Егоров А. В. АНАЛИЗ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА [Електронний ресурс] / А. В. Егоров – Режим доступу до ресурсу: <http://docplayer.ru/38340879-Analiz-metodov-i-sredstv-kontrolya-kachestva-perekisi-vodoroda.html>.
2. Porous silicon-based optical biosensors and biochips / R.Ivo, R. Ilaria, R. Lucia, D. Luca. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2007. – №38. – С. 188–192.
3. Optimization of porous silicon preparation technology for SERS applications / [М. V. Chursanova, L. P. Germash, V. O. Yukhymchuk та ін.]. // *Applied Surface Science*. – 2010. – №11. – С. 3369–3373.
4. Kanungo J. Effect of porosity on the performance of surface modified porous silicon hydrogen sensors / J. Kanungo, H. Saha, S. Basu. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – №147. – С. 145–151.
5. Han-Jung K. Multiparametric sensor based on DBR porous silicon for detection of ethanol gas / K. Han-Jung, K. Young-You, L. Ki-Won. // *Current Applied Physics*. – 2010. – №10. – С. 181–183.
6. Luo, X., Morrin, A., Killard, Anthony J. and Smyth, Malcolm R., “Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors”. *Electroanalysis*, 18, 2006 319–326
7. I. Rendina, I. Rea, L. Rotiroti, L. De Stefano “Porous silicon-based optical biosensors and biochips”, *Physica E* 38 (2007) pp. 188–192
8. M. Dusheiko, V. Ilchenko, T. Obukhova and M. Stepanova, "Sensors on FET with porous silicon," 2017 IEEE 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kiev, 2017, pp. 162-164.
9. O. Kutova, M. Dusheiko, T. Obukhova, V. Tymofeev, N. Maksimchuk, T. Borodinova “H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor based on FET with active layer in substrate area” *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* Vol 14, No 4 (2017) pp 5-12
10. Розроблення стартап-проекту. Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей, НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», 2016. – 28 с.
11. Рекомендації щодо змісту та структури магістерських дисертацій, НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2010. – 33 с
12. Трегулов В.В.Пористый кремний: технология, свойства, применение: моногр./В.В. Трегулов; Ряз. гос. ун-т им. С.А. Есенина. –Рязань, 2011. – 124с.
13. Назарова Е. М. КОНТРОЛЬ СВОБОДНЫХ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

- МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ СЕНСОРОВ / Е. М. Назарова, В. А. Юзова, В. В. Гаврилов. // ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК. – №3. – С. 140–143.
14. Мхитарян З. О. СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР СО СЛОЕМ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ / З. О. Мхитарян, В. М. Арутюнян, Ш. А. Гегамян. // Известия НАН Армении, Физика,. – 2011. – №3. – С. 210–216.
15. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине / [О. И. Ксенофонтова, А. В. Васин, В. В. Егоров та ін.]. // Журнал технической физики. – 2014. – №84. – С. 67–78.
- 16.3.11.1. Пористый кремний [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [http://electrono.ru/3-11-1-poristyuy-kremniy-2013\\_nanoelectron](http://electrono.ru/3-11-1-poristyuy-kremniy-2013_nanoelectron).
17. KASHKAROV P. K. UNUSUAL PROPERTIES OF POROUS SILICON / KASHKAROV.
18. ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНИКЕ И БИОМЕДИЦИНЕ / [Г. Е. Котковский, Ю. А. Кузищин, И. Л. Мартынов та ін.]. // ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА И ИНЖИНИРИНГ. – 2013. – №4. – С. 174–192.
19. Bohn W. P. Metal-assisted chemical etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces porous silicon / Bohn. // Appl. Phys..
20. Zhou Y. Fabrication of porous silicon nanowires by MACE method in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AgNO<sub>3</sub> system at room temperature / Y. Zhou, X. Chen. // Nanoscale Res Lett. – 2014.